



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Optyka kryształów dla geologów i gemmologów

Author: Włodzimierz Łapot

Citation style: Łapot Włodzimierz. (2004). Optyka kryształów dla geologów i gemmologów. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Włodzimierz Łapot

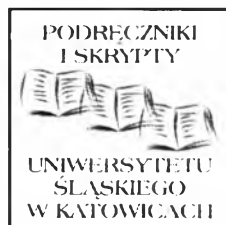
Optyka kryształów dla geologów i gemmologów

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2004

Optyka kryształów
dla geologów
i gemmologów



NR 31

Włodzimierz Łapot

Optyka kryształów dla geologów i gemmologów

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2004

Redaktor serii: Nauki o Ziemi
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci
Marek Michalik
Andrzej Muszyński



BS 329546

Treść

1. Wstęp	7
2. Fale świetlne	9
3. Współczynnik refrakcji	15
4. Światło i granica środowisk	18
4.1. Refraktometr gemmologiczny.	21
4.2. Binokular gemmologiczny	32
4.3. Immersjoskop	37
5. Polaryzacja światła	39
5.1. Otrzymywanie światła spolaryzowanego.	40
5.2. Polaryskop gemmologiczny	44
6. Podwójne załamanie światła	51
7. Podział kryształów na grupy optyczne	55
8. Odwzorowanie właściwości optycznych kryształów	56
8.1. Modele dwupowłokowe	56
8.2. Modele jednopowłokowe	64
9. Symetria geometryczna i optyczna kryształów	71
10. Współczynnik refrakcji i struktura kryształów	79
11. Dyspersja światła w kryształach.	82
12. Absorpcja światła w kryształach.	87
12.1. Spektroskop gemmologiczny (widma optyczne).	91
12.2. Dychroskop	99
13. Rozpraszanie światła w kryształach	102
14. Dyfrakcja światła w kryształach.	105
15. Interferencja światła w kryształach.	108
16. Odbicie światła przez kryształy	112
17. Barwa kryształów	117
17.1. Chromofory.	124
17.2. Transfer ładunków	132

17.3. Centra barwne	137
17.4. Aktywne pasma energetyczne	140
17.5. Efekty optyczne	143
18. Luminescencja kryształów	162
18.1. Lampy rtęciowe	168
18.2. Testery fluorescencji	171
19. Kryształy optycznie aktywne	172
20. Anomalie optyczne w kryształach	175
21. Reakcje fotochemiczne w kryształach	179
22. Kryształy pod mikroskopem polaryzacyjnym	182
22.1. Preparaty mikroskopowe	182
22.2. Mikroskopy polaryzacyjne	184
22.2.1. Obsługa mikroskopu petrograficznego	189
22.2.2. Droga światła w transmisyjnym mikroskopie polaryzacyjnym	192
22.3. Badania ortoskopowe	197
22.3.1. Oznaczanie współczynnika refrakcji	198
22.3.1.1. Metoda F. Beckego	199
22.3.1.2. Metoda reliefu	204
22.3.1.3. Metoda „jaszczurowatej powierzchni”	206
22.3.1.4. Metoda immersyjna	207
22.3.1.5. Metoda skośnego oświetlenia	208
22.3.1.6. Metoda M.F. de Chaulnesa	209
22.3.2. Wygaszanie światła przez kryształy i pomiar kąta wygaszania	210
22.3.3. Pleochroizm (polichroizm)	217
22.3.4. Barwy interferencyjne	220
22.3.5. Dwójłomność przekroju kryształu	227
22.3.6. Kompensatory i ich wykorzystanie	231
22.4. Badania konoskopowe	238
22.4.1. Kryształy jedno- i dwuosiowe optycznie	241
22.4.2. Znak optyczny	248
22.4.3. Kąt osi optycznych	253
22.4.4. Skręcenie płaszczyzny polaryzacji	255
22.4.5. Dyspersja dwójłomności i kąta osi optycznych	256
22.5. Tok standardowych oznaczeń mikroskopowych	257
22.6. Mikroskopowa ocena twardości kryształu(minerału)	265
22.7. Stolik uniwersalny (stolik Fiodorowa)	267
Literatura zalecana	270
Źródła tabel i ilustracji	273
Słowniczek	274

1. Wstęp

Świat widzialny składa się z ciał świecących samoistnie i z ciał oświetlanych. Do ciał oświetlanych, czyli pobierających promieniowanie świetlne z zewnątrz i przetwarzających je w właściwy sobie sposób, należą minerały. Sposób przetworzenia pobranego z zewnątrz promieniowania świetlnego określają ich cechy i właściwości optyczne. Zwykle pod nazwą cechy optycznej minerału rozumie się subiektywne wrażenie odbierane przez nasze zmysły. Może to być barwa, przezroczystość czy połysk, a w rzeczywistości obiektywnie istniejące zjawisko fizyczne, stanowiące zewnętrzny stymulator owego wrażenia. Terminologia doznań i wrażeń optycznych jest przenoszona do opisu obiektywnie istniejącej, materialnej sfery zjawisk optycznych, toteż w nomenklaturze wielu zjawisk optycznych kryje się pewien dualizm. Określoną cechą optyczną bowiem można rozumieć zarówno jako subiektywne wrażenie zmysłowe, jak i stymulujące je, obiektywnie istniejące zjawisko fizyczne. Są wreszcie zjawiska świetlne, które nie oddziałują bezpośrednio na zmysły człowieka. O ich istnieniu dowiadujemy się pośrednio przez wpływ wywierany na zauważalne zmysłami cechy optyczne.

*

Materiał zawarty w podręczniku tylko nieznacznie wykracza poza ramy uniwersyteckiego programu dydaktycznego. Został jednak tak pomyślany, by stanowił kompendium wiedzy z zakresu klasycznej optyki kryształów, niezbędnej w świadomym użytkowaniu podstawowych mineralogicznych, gemmologicznych i petrologicznych przyrządów optycznych. Temu celowi podporządkowano układ podręcznika oraz materiał ilustracyjny. Ograniczone ramy zmusiły jednak autora do dokonania niezbędnych uproszczeń i selekcji poruszanych wątków. Całkowicie zrezygnowano z omawiania bardziej zaawansowanych zagadnień i metod analizy widmowej. Bardziej szczegółowa prezentacja przekraczałaby planowaną objętość podręcznika. Czytelnicy

zainteresowani wnikliwszym studiowaniem wybranych zagadnień powinni sięgnąć do oryginalnej, specjalistycznej literatury, przeważnie jednak obcojęzycznej (patrz: *Literatura zalecana*). W rezultacie, w stosunkowo niewielkiej objętościowo publikacji starano się pomieścić możliwie szeroki i spójny zasób niezbędnych informacji, przydatnych w powszedniej praktyce mineralogicznej, gemmologicznej i petrologicznej. Lepsze poznanie tej problematyki może być dobrą podstawą do studiowania zagadnień i metod bardziej zaawansowanych; może też być początkiem dalszych studiów nad mineralogią optyczną.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów geologii, specjalizujących się w mineralogii, gemmologii i petrologii, pragnących zapoznać się z najważniejszymi optycznymi metodami badania minerałów i skał. Może być także przydatny dla jubilerów, szlifierzy kamieni szlachetnych, chemików, biologów, ekologów, archeologów itp. Inicjatywę wydawniczą podjęto, by rozszerzyć treści prezentowane we wcześniej opublikowanym podręczniku *Krystalooptyka* z 1995 roku tego samego autora, w którym zawarto podstawy świadomego użytkowania mikroskopu polaryzacyjnego.

Rysunki zamieszczone w książce są w wersji gwarantowanej przez autora.

2. Fale świetlne

Już od dawna wiadano, że światło: 1) rozchodzi się prostoliniowo w środowisku optycznie jednorodnym (Euklides, III w. p.n.e.), 2) odbija się od powierzchni, zwłaszcza lustrzanych (Euklides, III w. p.n.e.), 3) załamuje się na granicy środowisk optycznie jednorodnych, np. cieczy i gazu (Arystoteles, 350 r. p.n.e.; Ptolemeusz, 120 r. p.n.e.), 4) pochodząc z różnych źródeł, nie wpływa wzajemnie na siebie, gdy krzyżuje się w przestrzeni.

Pierwsze naukowe metody wyjaśnienia istoty i natury światła opierały się na dwóch teoriach powstałych w XVII wieku:

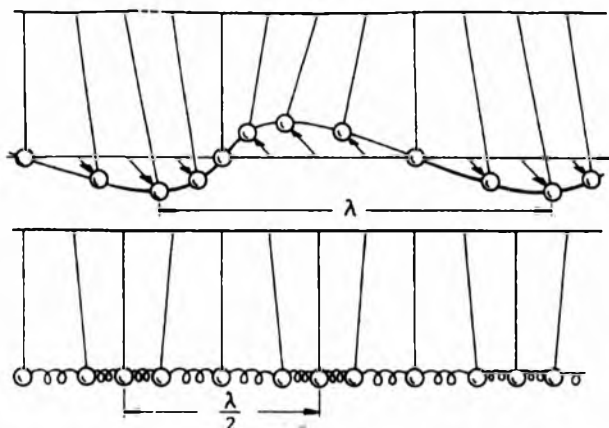
- korpuskularnej I. Newtona (1643—1727), w myśl której światło jest strumieniem cząstek materialnych podlegających prawom mechaniki,
- falowej Ch. Huygensa (1629—1695), według której światło jest ciągiem fal sprężystych.

Następne wieki stanowiły okres ścierania się zwolenników i przeciwników tych dwóch teorii światła. Do zrozumienia istoty światła wielki wkład wnieśli Ch. Huygens w pracy *Traktat o świetle* z 1690 roku, L. Euler w dziele *Nowa teoria światła i barw* z 1746 roku oraz tacy twórcy, jak A.J. Fresnel (1788—1827), D.F. Arago (1786—1853), T. Young (1773—1829), J.C. Maxwell (1831—1879) i H.A. Lorentz (1853—1928).

Przełom XIX i XX wieku to okres ujednolicania opisu matematycznego zjawisk z pozoru sprzecznych: falowych i korpuskularnych. W 1900 roku M. Planck (1858—1947) sformułował założenie, które zrewolucjonizowało fizykę. Stwierdził, że w zjawisku emisji i absorpcji światła energia zmienia się skokowo — kwantami (niewielkimi porcjami). W 1905 roku A. Einstein (1879—1955) założył, że światło stanowi strumień cząstek — fotonów. Z kolei L. de Broglie w 1924 roku wprowadził pojęcie „fale materii” i stwierdził, że z ruchem korpuskuł o masie m i o prędkości c skojarzone są fale o długości λ . Ostatecznie niesprzeczną teorię światła dała elektrodynamika kwantowa, której podstawy stworzyli P.A. Dirac, W.C. Heisenberg i W. Pauli około 1929 roku.

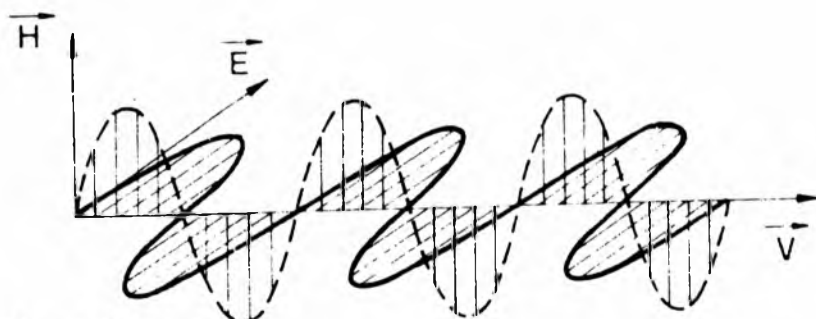
Do objaśniania zjawisk optycznych zachodzących w kryształach najwygodniejsza jest teoria falowa, której nieomal kompletną wykładnię przedstawił J.C. Maxwell w 1865 roku.

Fala jest to rozchodzące się w przestrzeni zaburzenie, przenoszące energię bez przeniesienia materii. Fale, których drgania odbywają się w kierunku zgodnym z kierunkiem propagacji fali, noszą nazwę fal podłużnych. Fale, których drgania odbywają się w kierunku prostopadłym względem kierunku propagacji fali, noszą nazwę fal poprzecznych (rys. 1).



Rys. 1. Fala poprzeczna (u góry) i podłużna (u dołu)
 λ — długość fali

Fale świetlne, podobnie jak pozostałe zakresy fal elektromagnetycznych, mają właściwości fal poprzecznych. Są to zaburzenia pola elektromagnetycznego wywołane zmianami rozkładu ładunków elektromagnetycznych, rozchodzące się w ośrodku materialnym lub w próżni.



Rys. 2. Fala świetlna

v — prędkość fali elektromagnetycznej, E — wektor natężenia pola elektrycznego, H — wektor natężenia pola magnetycznego

Prędkość propagacji fal świetlnych w ośrodku materialnym wynosi:

$$v = c / \sqrt{\epsilon \mu},$$

gdzie:

- v — prędkość fali świetlnej,
- c — $2,9982 \times 10^8$ m/s, tj. około 300 000 km/s, tzw. prędkość światła w próżni,
- ϵ — stała dielektryczna (przenikalność elektryczna),
- μ — przenikalność magnetyczna.

Rozchodzeniu się fali świetlnej towarzyszy przenoszenie energii elektromagnetycznej. W ośrodku jednorodnym kierunek rozchodzenia się fali świetlnej jest prostopadły do wektorów natężenia pola elektrycznego (E) i magnetycznego (H). Wektory te są wzajemnie prostopadłe, a ich zmiany w czasie są identyczne (zgodne w fazie — rys. 2). Najprostszy przypadkiem fali świetlnej jest fala o sinusoidalnej zależności wektorów natężenia pola elektrycznego i magnetycznego od czasu (fala monochromatyczna). Fale o innej zmienności można rozpatrywać jako zbiory fal monochromatycznych (harmonicznych).

Długością fali harmonicznej nazywa się odległość pomiędzy dwoma najbliższymi punktami ośrodka, drgającymi w tej samej fazie, czyli wykazującymi zgodność fazową. Jest to odległość, jaką przebywa zaburzenie falowe w czasie jednego pełnego drgnienia źródła fali, czyli:

$$\lambda = vT = v/\gamma,$$

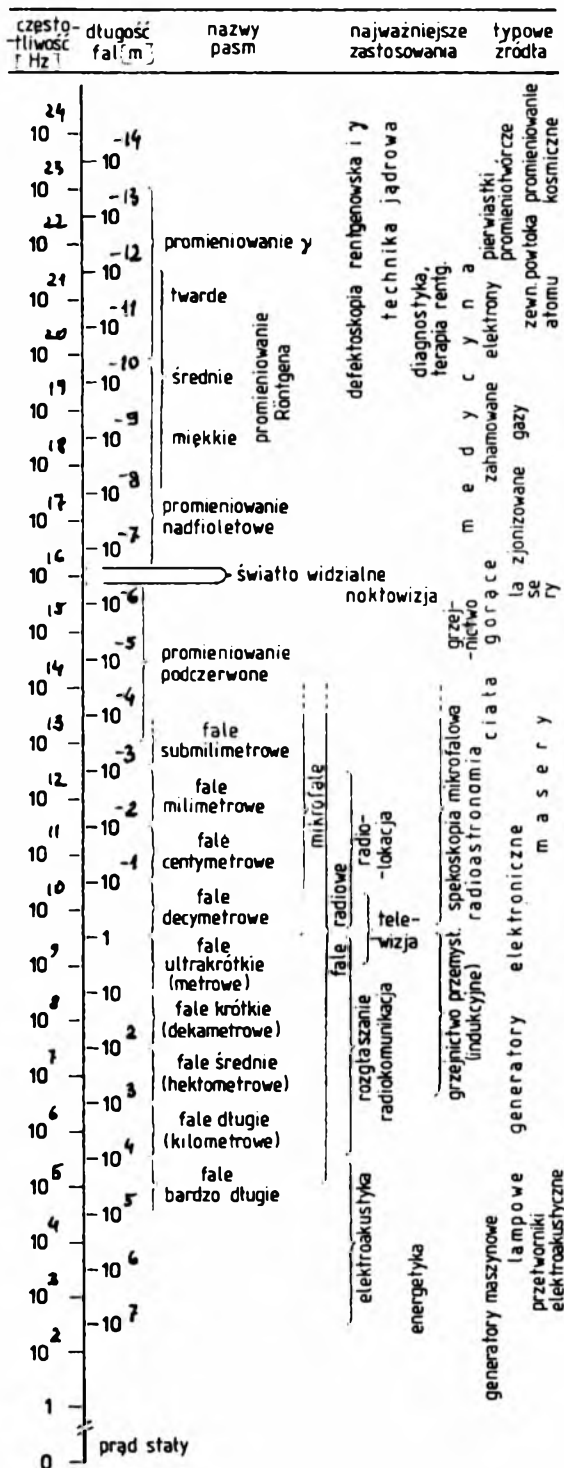
gdzie:

- λ — długość fali harmonicznej,
- v — prędkość fali,
- T — okres drgań (czas jednego pełnego drgnienia),
- γ — częstotliwość drgań źródła światła ($\gamma = 1/T$).

Zbiór punktów, dla których funkcja falowa ma jednakową fazę, jest powierzchnią falową. Czoło fali stanowi powierzchnia falowa o zerowej fazie, tzn. powierzchnia, która oddziela część przestrzeni objętej zaburzeniem falowym od pozostałej, do której jeszcze fala nie dotarła. Czoło fali może mieć dowolny kształt. W zależności od kształtu powierzchni falowej rozróżnia się fale: kuliste, cylindryczne (walcowe) i płaskie. Prostopadły do czoła fali kierunek jej rozchodzenia się nazywany jest promieniem fali.

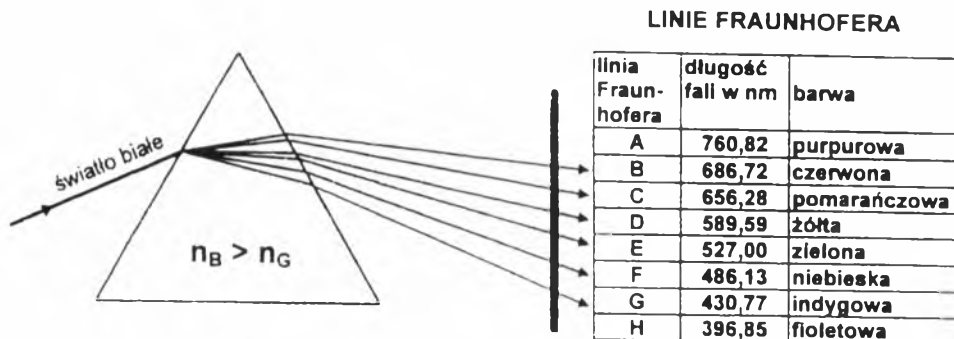
Fale świetlne należą do zbioru fal elektromagnetycznych (są jedną z arbitralnie wyróżnianych dziedzin fal elektromagnetycznych). Długości fal elektromagnetycznych mieszczą się w bardzo szerokim zakresie, od 10^{-14} m do wielu tysięcy kilometrów (rys. 3). Wszystkie ich dziedziny, niezależnie od długości, podlegają następującym zjawiskom:

- tłumieniu (absorpcji, rozpraszaniu),
- refleksji (odbiciu),
- refrakcji (załamaniu),
- dyfrakcji (ugięciu),



Rys. 3. Widmo fal elektromagnetycznych

- interferencji (nałożeniu, superpozycji),
- dyspersji (rozszczeniu),
- polaryzacji.



Rys. 4. Dyspersja światła białego w pryzmacie Newtona

n_B — współczynnik refrakcji światła czerwonego, n_G — współczynnik refrakcji światła niebieskiego

Wraz ze zmniejszaniem się długości fali (wzrostem częstotliwości) stają się one coraz to bardziej „twarde” (obdarzone coraz wyższą energią), wykazując jednocześnie w coraz mniejszym stopniu „cechy falowe”, a w większym „korpuskularne” (tzw. dualizm falowo-korpuskularny).

Tylko nieznaczna część widma fal elektromagnetycznych, a mianowicie światło widzialne, jest wykrywana zmysłami człowieka. Wzrok człowieka jest wrażliwy na działanie fal elektromagnetycznych o długości od około 400 nm (barwa fioletowa) do około 700 nm (barwa czerwona). W rozumieniu fizycznym termin „światło” ma nieco szersze znaczenie i obejmuje zakres fal elektromagnetycznych przekraczający obszar „widzialny”. Mieszczą się w nim bowiem fale:

- ultrafioletowe (nadfioletowe, nadfiołkowe), od około 400 nm do blisko 50 nm,
- podczerwone, od około 700 nm do ponad 4 mm.

Jeśli światło zawiera fale elektromagnetyczne o wszystkich długościach reprezentowanych w widmie widzialnym, występujące w odpowiednich proporcjach, to daje wrażenie światła białego, np. światło słoneczne, światło lampy łukowej. Światło białe można rozszczepić (dyspersja fal), np. za pomocą pryzmatu Newtona, na składowe o określonej długości fal (fale monochromatyczne, światło monochromatyczne), otrzymując widmo stanowiące wstęgę barw przechodzących w sposób ciągły jedna w drugą, od fioletu do czerwieni (tzw. widmo ciągłe), przy czym każdej barwie odpowiada określona długość fali elektromagnetycznej i natężenie (rys. 4).

Synteza barw widma słonecznego daje barwę białą. Jeśli w składowych barwach brakuje niektórych odcinków widma światła białego, to nie otrzymujemy barwy białej. Wytworzona barwa jest barwą

dopełniającą w stosunku do brakującej części widma światła białego. Barwa dopełniająca nie jest barwą prostą (monochromatyczną), której można przypisać określoną długość fali elektromagnetycznej. Jest ona barwą złożoną. Do jej wytworzenia potrzeba pewnej części barw wchodzących w skład widma słonecznego. Rozkładając pryzmatem Newtona barwę złożoną, uzyskuje się wszystkie barwy widma słonecznego, z wyjątkiem części odpowiadającej brakującemu fragmentowi widma słonecznego. Barwą dopełniającą do czerwonej jest zielona, do pomarańczowej — jasnoniebieska, do żółtej — ciemnoniebieska, do zielonożółtej — fioletowa. Oko człowieka nie odróżnia barw monochromatycznych (o określonej długości fali elektromagnetycznej) od barw złożonych, otrzymywanych przez syntezę składowych widma słonecznego. Wrażenie światła w oku człowieka (podrażnienie siatkówki) wywołuje wektor elektryczny fali elektromagnetycznej.

3. Współczynnik refrakcji

Fale świetlne rozchodzą się w różnych ośrodkach z różną prędkością. Zestawiając ze sobą prędkości światła w rozmaitych ośrodkach, otrzymujemy niemianowaną liczbę, nazywaną współczynnikiem refrakcji (współczynnikiem załamania światła). W próżni wszystkie fale elektromagnetyczne rozchodzą się z tą samą prędkością, dlatego taki ośrodek postanowiono traktować jako wzorcowy, a jego współczynnik refrakcji za równy jedności. Jeśli porównamy prędkość światła w próżni z prędkością światła w innym środowisku, to otrzymamy tzw. bezwzględny współczynnik refrakcji:

$$n_B = V_0 / V_1,$$

gdzie:

- n_B — bezwzględny współczynnik refrakcji,
- V_0 — prędkość światła w próżni,
- V_1 — prędkość światła w innym środowisku.

W warunkach ziemskich najczęściej zachodzącym kontaktem jest kontakt określonego środowiska optycznego z powietrzem. Toteż w miejsce bezwzględnego współczynnika refrakcji wygodniej jest posługiwać się tzw. względnym współczynnikiem refrakcji. Powstaje on przez porównanie prędkości światła w powietrzu z prędkością światła w badanym ośrodku:

$$n_W = V_P / V_1,$$

gdzie:

- n_W — względny współczynnik refrakcji,
- V_P — prędkość światła w powietrzu,
- V_1 — prędkość światła w badanym ośrodku.

Różnica wartości między względnym i bezwzględnym współczynnikiem refrakcji występuje dopiero na czwartym miejscu po przecinku, gdyż wartość bezwzględnego współczynnika refrakcji powietrza wynosi 1,000294. Tak nieznaczna różnica w praktyce mineralogiczno-gemmologiczno-petrograficznej jest zwykle pomijana.

Przy przejściu światła monochromatycznego z jednego środowiska do drugiego nie zmienia się częstość drgań. Ponieważ zmienia się prędkość fali, więc inna musi być też długość fali elektromagnetycznej. Zmniejszenie prędkości fali elektromagnetycznej powoduje proporcjonalne zmniejszenie jej długości, czyli

$$n_B = V_0/V_1 = \lambda_0/\lambda_1,$$

gdzie:

- n_B — bezwzględny współczynnik refrakcji,
- V_0 — prędkość światła w próżni,
- V_1 — prędkość światła w danym ośrodku,
- λ_0 — długość fali elektromagnetycznej w próżni,
- λ_1 — długość fali elektromagnetycznej w danym ośrodku.

Współczynnik refrakcji światła zatem może być wyrażony również przez porównanie długości fali świetlnej w środowisku wzorcowym, np. w próżni, powietrzu, z długością fali świetlnej w danym ośrodku.

Optycznie gęstszym nazywa się środowisko o większym współczynniku refrakcji, a optycznie rzadsze jest środowisko o mniejszym współczynniku refrakcji. Prędkość fali świetlnej w środowisku optycznie rzadszym zatem jest większa w porównaniu z jej prędkością w środowisku optycznie gęstszym.

Jak wspomniano, prędkość rozchodzenia się światła w ośrodku jednorodnym optycznie zależy od długości fali świetlnej. Wartość współczynnika refrakcji ośrodka fizycznie jednorodnego zależy więc od długości fali użytego światła, przy czym zwykle dla światła fioletowego jest on wyższy niż dla światła czerwonego. Przyjęło się oznaczać wartość współczynnika refrakcji różnych środowisk w świetle monochromatycznym żółtym (sodowym $\lambda_{Na} = 589,0—589,6$ nm), co zaznacza się przez umieszczenie symbolu pierwiastka poniżej symbolu współczynnika refrakcji (np. n_{Na}). Przy pobieżnych, orientacyjnych oznaczeniach wartości współczynnika refrakcji stosuje się przeważnie światło białe, z kolei przy bardzo dokładnych pomiarach współczynnika refrakcji podaje się oprócz tego temperaturę i ciśnienie ośrodka, od nich bowiem zależy również częściowo jego wartość.

Współczynniki refrakcji większości ośrodków względem próżni lub powietrza są przeważnie większe od jedności. Minerale, z wyjątkiem niektórych metali rodzimych (np. złoto, srebro), mają współczynniki refrakcji większe od jedności, są zatem optycznie gęstsze od powietrza i zawierają się w przedziale 1,3 (np. lód H_2O) — 3,0 (np. aury pigment). Współczynniki refrakcji większości ważnych skałotwórczo minerałów zawierają się w przedziale 1,5—1,8 w takich minerałach, jak skalenie, kwarc, łuszczyki, pirokseny, amfibole, węglany, minerały ilaste, chloryty, epidoty. Z kolei współczynniki

refrakcji niektórych metali rodzimych są mniejsze od jedności, np. złota rodzimego $n_{\text{Na}} = 0,366$, srebra rodzimego $n_{\text{Na}} = 0,181$, miedzi rodzimej $n_{\text{Na}} = 0,641$.

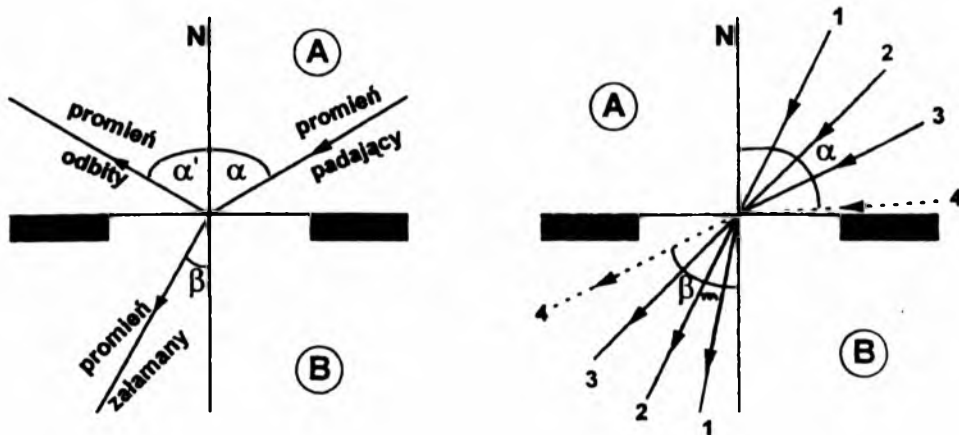
Współczynniki refrakcji minerałów poznano już dokładnie, dlatego precyzyjne oznaczenie ich wartości pozwala czasem odróżnić minerały o dość podobnych właściwościach. Wartość współczynników refrakcji ustala się dwiema metodami:

- bezpośrednimi, np. refraktometrycznie, refraksometrycznie,
- pośrednimi, np. mikroskopowo.

W praktyce mineralogiczno-petrograficznej zastosowanie metod bezpośrednich jest ograniczone. Z uwagi na specyfikę badanych obiektów (np. nikłą wielkość) w ocenie wartości współczynnika refrakcji chętniej odwołujemy się do metod pośrednich, zwłaszcza mikroskopowych. W praktyce gemmologicznej zaś większą użytecznością odznaczają się metody bezpośrednie, szczególnie refraktometryczne i refraksometryczne.

4. Światło i granica środowisk

Promień świetlny przechodząc przez granicę środowisk optycznych, ulega refrakcji, czyli załamuje się na skutek zmiany prędkości fali świetlnej. Jednocześnie część światła też ulega odbiciu od tej granicy. Promień padający, załamany i odbity oraz normalna płaszczyzny granicznej obu środowisk optycznie izotropowych leżą w tej samej płaszczyźnie, zwanej płaszczyzną padania. Kąt padania promienia padającego (zawarty między promieniem padającym i normalną) i kąt odbicia promienia odbitego (zawarty między promieniem odbitym i normalną) są sobie równe. Gdy światło przechodzi ze środowiska optycznie rzadszego do środowiska optycznie gęstszego, wówczas kąt załamania promienia załamane (zawarty pomiędzy promieniem załamany i normalną) jest mniejszy od kąta padania promienia padającego (rys. 5).



Rys. 5. Zachowanie światła przy przejściu ze środowiska optycznie rzadszego (A) do środowiska optycznie gęstszego (B)
 α — kąt padania, α' — kąt odbicia, β — kąt załamania, β_m — kąt graniczny, N — normalna granicy środowisk optycznych

18 Gdy światło przechodzi ze środowiska optycznie gęstszego do rzadszego, kąt załamania jest większy od kąta padania. Stosunek

sinusów kąta padania (α) i kąta załamania (β) jest dla danej pary środowisk wielkością stałą (prawo W. Snelliusa, 1591—1626) i równy stosunkowi prędkości światła w tych środowiskach, czyli współczynnikowi refrakcji. Stosunek ten jest miarą współczynnika refrakcji środowiska gęstszego optycznie względem środowiska rzadszego optycznie:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta = V_R / V_G,$$

gdzie:

- n — współczynnik refrakcji środowiska gęstszego optycznie,
- α — kąt padania,
- β — kąt załamania,
- V_R — prędkość światła w środowisku rzadszym optycznie,
- V_G — prędkość światła w środowisku gęstszym optycznie.

Chcąc określić współczynnik refrakcji środowiska rzadszego optycznie w stosunku do środowiska gęstszego optycznie, należy zmienić kolejność porównywanych parametrów:

$$n' = \sin \beta / \sin \alpha = V_G / V_R = 1/n,$$

gdzie:

- n' — współczynnik refrakcji środowiska rzadszego optycznie (pozostałe objaśnienia jak wyżej).

Współczynnik refrakcji większy od jedności oznacza zatem, że światło przechodzi ze środowiska optycznie rzadszego do optycznie gęstszego, gdy natomiast jest on mniejszy od jedności, światło przechodzi ze środowiska optycznie gęstszego do rzadszego.

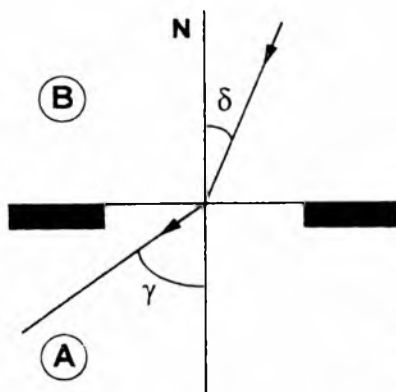
Światło przechodząc od strony środowiska optycznie rzadszego do optycznie gęstszego pod kątem padania wzrastającym do granicznej wartości 90° , zawsze ulega w części załamaniu i w części odbiciu (promień załamany i promień odbity). Kąt załamania w takim przypadku jest zawsze mniejszy od kąta padania ($\beta < \alpha$; $\beta_{\max} < 90^\circ$). Przy największym możliwym kącie padania równym 90° promień załamany tworzy z normalną granicy obu środowisk największy możliwy kąt załamania danej pary środowisk. Kąt ten nazywa się kątem granicznym (kąt G na rys. 5). Jeśli środowiskiem rzadszym optycznie jest powietrze lub próżnia, to pomiar kąta granicznego umożliwia obliczenie wartości współczynnika refrakcji środowiska optycznie gęstszego:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta = \sin 90^\circ / \sin \beta = 1 / \sin G,$$

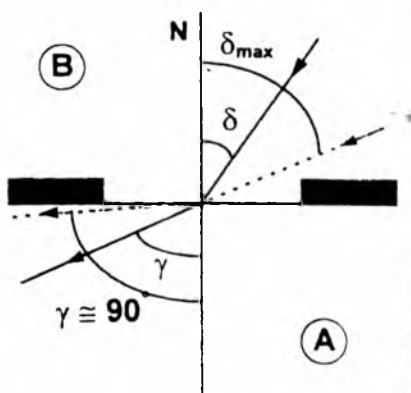
gdzie:

- n — współczynnik refrakcji środowiska gęstszego optycznie,
- α — kąt padania,
- β — kąt załamania,
- G — kąt graniczny.

Gdy światło biegnie od strony środowiska optycznie gęstszego, załamuje się na granicy środowisk, tak że kąt załamania jest zawsze większy od kąta padania (rys. 6).



Rys. 6. Zachowanie się światła przy przejściu ze środowiska optycznie gęstszego (B) do środowiska optycznie rzadszego (A)
 δ — kąt padania, γ — kąt załamania, N — normalna granicy środowisk



Rys. 7. Kąt graniczny przy przejściu ze środowiska optycznie gęstszego (B) do środowiska optycznie rzadszego (A)
 δ — kąt padania, γ — kąt załamania, δ_{\max} — kąt graniczny pary środowisk A i B, N — normalna granicy środowisk

Przy pewnej wartości kąta padania, charakterystycznej dla danej pary środowisk, promień załamany będzie się ślizgał po granicy środowisk (rys. 7). Wartość kąta padania pokryje się wtedy dokładnie z wartością kąta granicznego (kąt G). Według prawa Snelliusa:

$$n' = \sin \delta / \sin \gamma = \sin G / \sin 90^\circ = \sin G = 1/n,$$

gdzie:

- n' — współczynnik refrakcji środowiska rzadszego optycznie,
- n — współczynnik refrakcji środowiska gęstszego optycznie,
- δ — kąt padania,
- γ — kąt załamania,
- G — kąt graniczny.

Jeśli światło przechodząc ze środowiska optycznie gęstszego do środowiska rzadszego, padnie na granicę obu środowisk pod kątem większym od granicznego, jego załamanie nie nastąpi, ponieważ ulegnie całkowitemu odbiciu wewnętrznemu.

4.1. Refraktometr gemmologiczny

Pomiar współczynnika refrakcji za pomocą refraktometru gemmologicznego opiera się na zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia światła podczas przechodzenia ze środowiska o większej gęstości optycznej do środowiska o mniejszej gęstości optycznej. Występuje tylko wtedy, kiedy fala świetlna pada na granicę środowisk pod kątem większym od granicznego.

Korzystając z refraktometru gemmologicznego, w kryształach można określić:

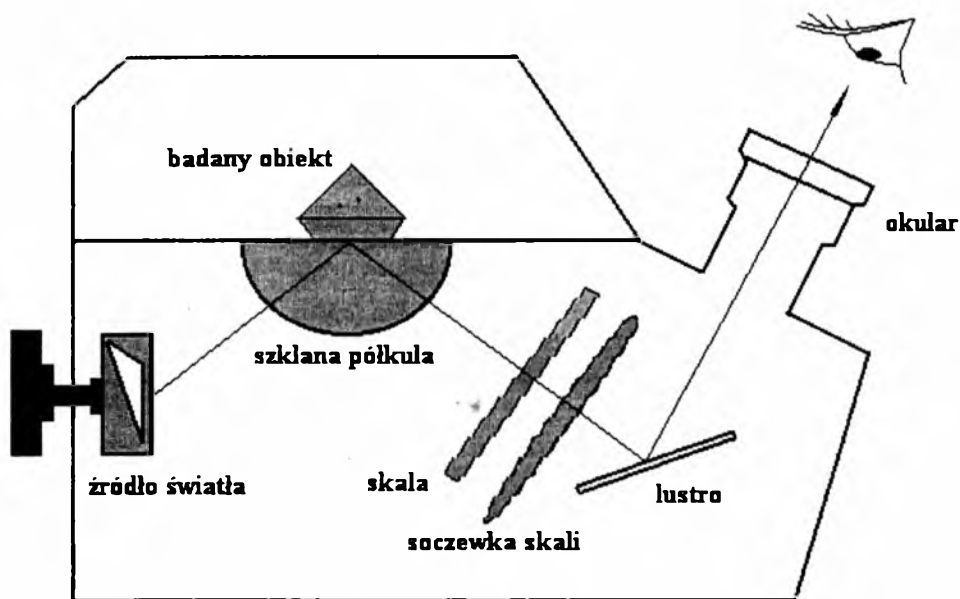
- współczynnik lub współczynniki refrakcji,
- przynależność do grupy optycznej,
- dwójłomność,
- kierunek lub kierunki osi optycznych,
- dyspersję.

Do głównych elementów składowych refraktometru należą:

- Półkula lub pryzmat, wyszlifowane ze szkła o bardzo wysokim współczynniku refrakcji, np. szkła ołowiowego o $n = 1,86$, cyrkonii o $n = 2,04$. Badany obiekt umieszcza się na płaskiej powierzchni półkuli, przy czym między obiektem i półkulą musi się znajdować warstewka cieczy kontaktowej o współczynniku refrakcji pośrednim między wartością współczynnika refrakcji materiału, z którego wykonana jest półkula, i materiału tworzącego badany obiekt. Jako cieczy kontaktowej powszechnie używa się tzw. cieczy Andersena o współczynniku refrakcji $n \cong 1,81$, która składa się z jodku metylenu CH_2J_2 (~75% objętości), siarki rodzimej S (~15% objętości) i tetrajodku metylenu C_2J_4 (~10% objętości). Jest to jedna z nielicznych cieczy o tak wysokim współczynniku refrakcji w warunkach temperatury pokojowej. Stosowane niekiedy inne substancje w roli cieczy kontaktowej wymagają użycia wyższych temperatur, co jest sporą niedogodnością w codziennej praktyce gemmologiczno-mineralogicznej. Powierzchnia robocza półkuli (tzw. stolik refraktometru) i stykająca się z nią za pośrednictwem cieczy kontaktowej powierzchnia badanego obiektu powinny być możliwie doskonale wypolerowane. Nierówności i zarysowania obu powierzchni utrudniają lub wręcz uniemożliwiają poprawne wykonanie pomiaru.
- Skala z podziałką wycechowaną jednostkami współczynnika załamania światła lub wartościami kątowymi (kąt odbicia).
- Okular o niewielkim powiększeniu poprawiającym warunki obserwacji skali. Na okular nakłada się nasadkę zaopatrzoną w filtr polaryzacyjny. Pozwala on na eliminację jednego z promieni świetlnych powstałych w wyniku podwójnego załamania świa-

tła w obiektach anizotropowych i ułatwia odczyt współczynników refrakcji obiektów o niskiej dwójłomności (małej różnicy współczynników refrakcji promieni powstałych w badanym obiekcie w wyniku podwójnego załamania).

- Soczewki, zwierciadła płaskie i pryzmat kierujące strugę światła do okularu.
- Źródło światła monochromatycznego, np. lampa sodowa.



Rys. 8. Schemat typowego refraktometru gemmologicznego

Refraktometr jest oświetlany wiązką światła biegnącą od strony wypukłej powierzchni półkuli (rys. 8). W wizjerze ustawionym na drodze promieni odbitych od badanego ciała obserwuje się granicę pół: ciemnego i jasnego (rys. 9). Z odczytu położenia tej granicy na skali kątowej określa się wartość kąta granicznego bądź też bezpośrednio wartość współczynnika, lub współczynników, refrakcji badanego ciała, o ile skala przyrządu wycechowana jest w myśl wzoru:

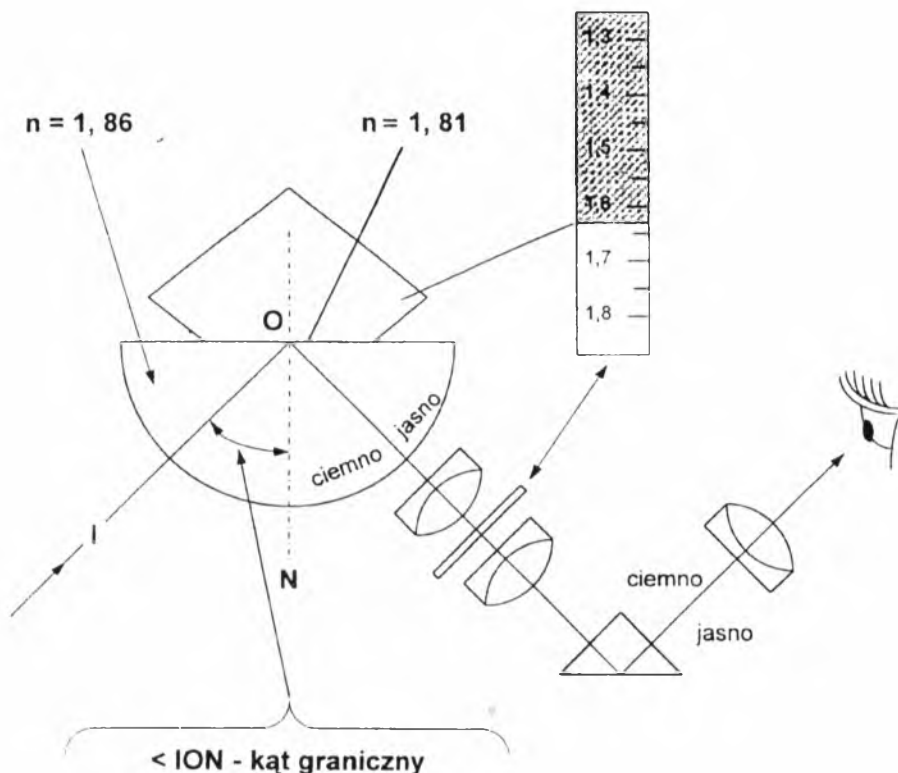
$$n = N \sin G,$$

gdzie:

- n — współczynnik refrakcji badanego ciała, np. minerał, kamień jubilerski,
- G — wartość kąta granicznego,
- N — bezwzględny współczynnik refrakcji materiału, z którego wykonano półkulę refraktometru.

Postępując w taki sposób, można zmierzyć współczynniki refrakcji obiektu dla wszystkich kierunków leżących w płaszczyźnie powierzchni półkuli refraktometru. Jeśli zachodzi potrzeba pomiaru

współczynników refrakcji w pozostałych płaszczyznach przekroju obiektu, to powinny one zostać ustawione równoległe do płaskiej powierzchni półkuli refraktometru.



Rys. 9. Bieg światła w refraktometrze gemmologicznym

W pracy z refraktometrem należy przestrzegać następujących zaleceń:

- Obiekt poddawany oznaczeniom powinien mieć badaną powierzchnię wypolerowaną i oczyszczoną np. z potu, tłuszczu, czy pyłu. Do oczyszczenia badanej powierzchni służy specjalny płyn dołączany przez wytwórcę refraktometru. W przypadku braku takiego płynu skutecznie może go zastąpić etanol lub metanol.
- Wypolerowana płaszczyzna, na której dokonuje się pomiaru, nie może być zbyt mała, np. nie nadają się do tego bardzo małe fasetki (ścianki szlifu) kamieni oszlifowanych.
- Półkula lub pryzmat refraktometru wykonana jest ze szkła o mniejszej twardości niż twardość wielu oznaczanych refraktrycznie obiektów, np. flint jenański ma twardość względną 5 według skali Mohsa. Powierzchnia ta, w zetknięciu z twardymi narożami i krawędziami kryształów, narażona jest na zarysowanie, a poprawne wyniki pomiarów uzyskuje się tylko wówczas, gdy polerowana po-

wierzchnia robocza stolika refraktometru zachowuje swoje pierwotne parametry. Należy zatem bardzo uważnie nakładać kamień na stolik roboczy refraktometru, tak by nie doszło do jego zarysowania.

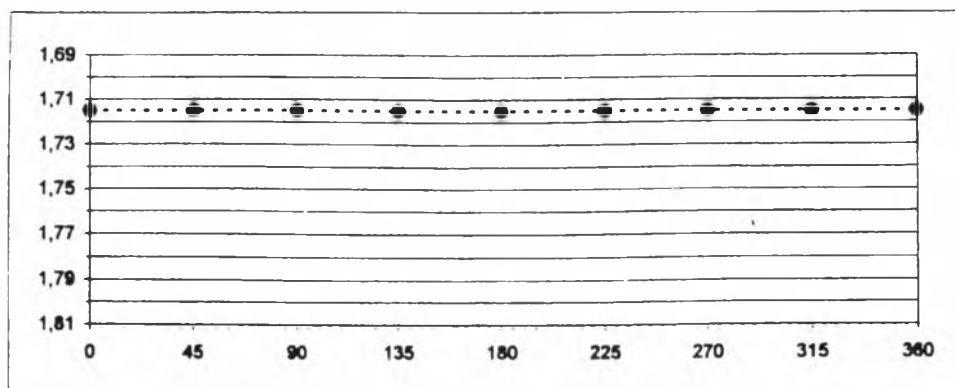
- Badany obiekt umieszcza się na stoliku roboczym refraktometru za pomocą pincety. Tylko duże obiekty, tj. o wielkości powyżej 5 karatów (1 g), mogą być umieszczane na stoliku refraktometru bezpośrednio, np. palcami.
- Po dokonaniu oznaczenia resztki cieczy kontaktowej należy starannie usunąć za pomocą płynu oczyszczającego, etanolu albo metanolu. Zapobiega to nadtrawianiu powierzchni roboczej stolika refraktometru i pojawieniu się niekorzystnego zmatowienia lub nalotu.
- Należy przestrzegać podawanych w instrukcji obsługi warunków oświetlenia przyrządu. Do oświetlenia refraktometru używa się standardowo światła monochromatycznego o długości fali $\lambda = 539,3 \text{ nm}$ (światło żółte, światło sodowe), które jest emitowane przez tzw. lampę sodową. W wielu refraktometrach gemmologicznych stosuje się oświetlenie światłem białym, a na drodze promieni ustawia się filtr świetlny przepuszczający tylko monochromatyczne światło żółte.

Praktyczne badanie na refraktometrze gemmologicznym polega na wykonaniu czynności takich jak:

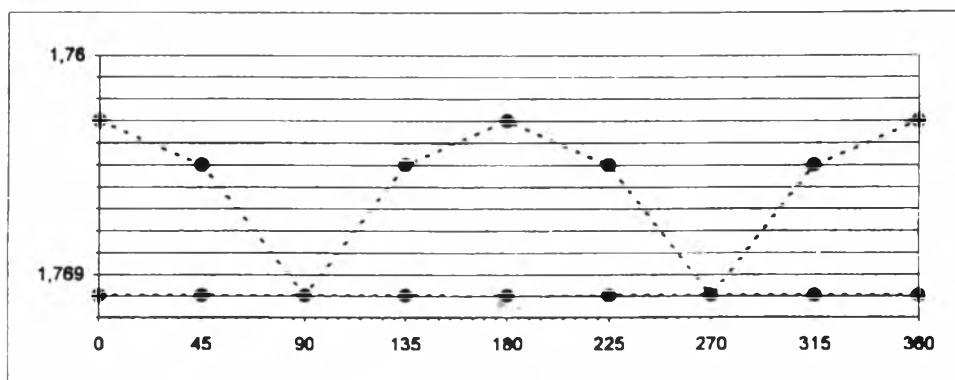
- sprawdzenie stanu stolika roboczego refraktometru i usunięcie ewentualnych zanieczyszczeń za pomocą płynu dostarczanego lub zalecanego przez producenta refraktometru; jeśli jest on nieosiągalny, to można użyć etanolu lub metanolu;
- oczyszczenie tym samym płynem polerowanej powierzchni obiektu poddawanego oznaczeniom;
- nałożenie plastikową bagietką niewielkiej kropli cieczy kontaktowej na stolik roboczy refraktometru;
- umieszczenie badanego obiektu na stoliku roboczym w taki sposób, by przewidziana do oznaczeń płaszczyzna (fasetka oszlifowanego kryształu) stykała się z powierzchnią stolika refraktometru za pośrednictwem cieczy kontaktowej;
- obserwacja na skali widocznej w okularze granicy lub granic obszaru ciemnego i jasnego;
- odczytanie ze skali widocznej w okularze refraktometru wartości współczynnika refrakcji odpowiadającej lub odpowiadających granicy lub granicom obszaru, lub obszarów ciemnego i jasnego.

Wykonując refraktometrem serię pomiarów wartości współczynników refrakcji w stopniowo rotowanym przekroju obiektu (zwykle stosuje się interwał kątowy 30° lub 45°), można wykreślić krzywe ich zmiany (rys. 10). Graficzny obraz zmienności pozwala precyzyjnie śledzić naturę optyczną badanego obiektu. Uzyskane wyniki można

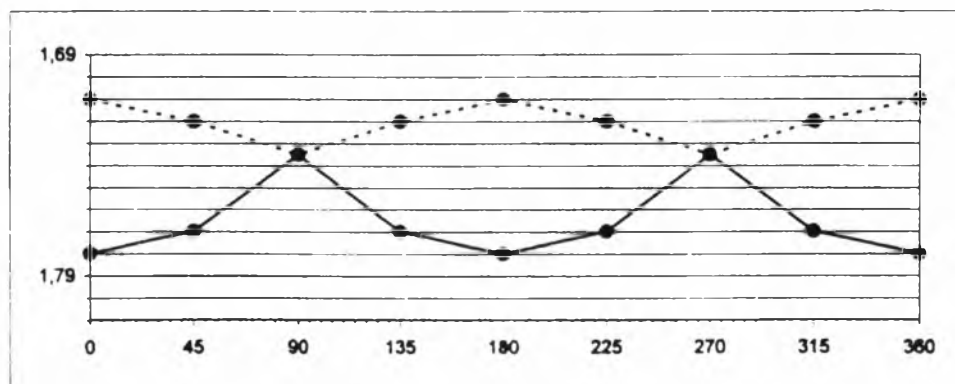
a



b



c

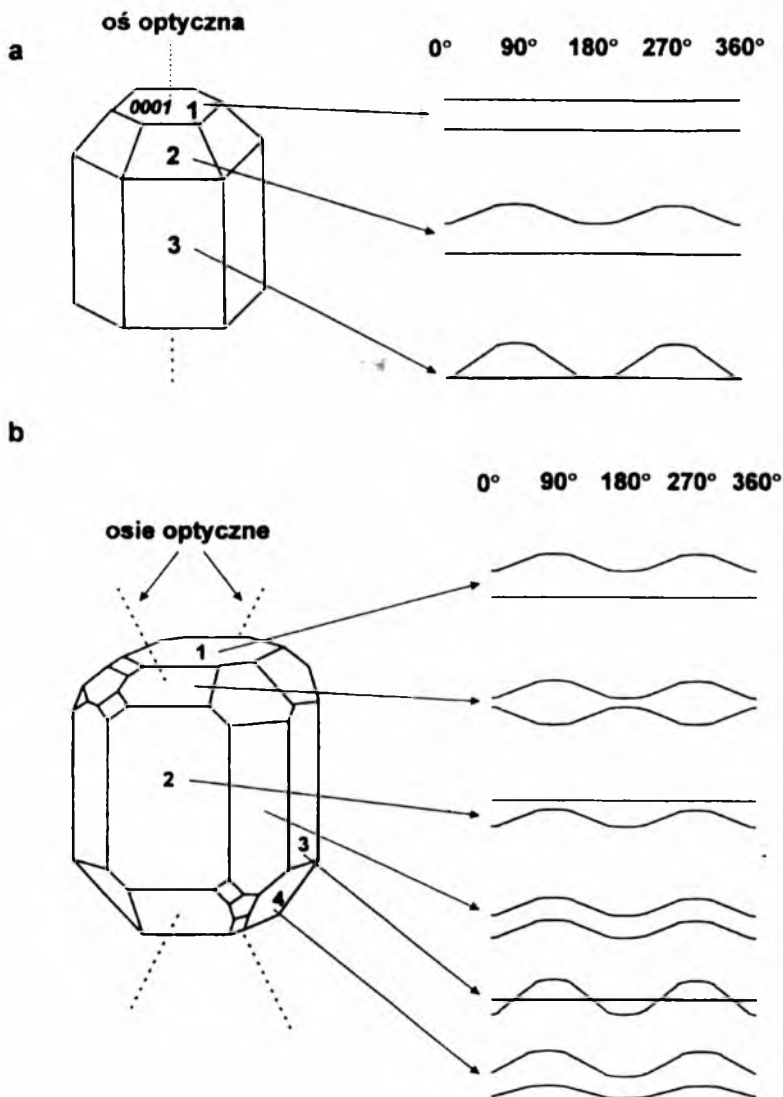


Rys. 10. Zmiana wartości współczynników refrakcji w płaszczyźnie przekroju kryształu

a — izotropowego, *b* — anizotropowego, jednoosiowego, optycznie ujemnego, *c* — anizotropowego, dwuosiowego, optycznie dodatniego (terminy objaśniono w rozdz. 6 i 7)

Posługując się źródłem światła monochromatycznego, za pomocą refraktometru uzyskuje się wiele informacji o naturze optycznej obiektu gemmologicznego, np. metodą graficzną opracowaną przez B.W. Andersena. Między innymi można ustalić, że obiekty:

Izotropowe optycznie (amorficzne lub krystalizujące w układzie regularnym) wykazują tylko jedną granicę: światło – cień i nie zmieniają jej położenia podczas rotacji w płaszczyźnie stolika roboczego refraktometru wszystkich dostępnych badaniu płaszczyzn (rys. 11).



Rys. 11. Wyniki pomiarów refraktometrycznych na ścianach kryształów

a — anizotropowych, jednoosiowych (kryształ heksagonalny), b — anizotropowych dwuosiowych (kryształ rombowy)

Anizotropowe jednoosiowe optycznie (trygonalne, tetragonalne i heksagonalne) ujawniają obecność dwu granic światła z cieniem. Jedna z nich, odnosząca się do promienia nadzwyczajnego powstałego w wyniku podwójnego załamania światła w kryształach, będzie zmieniała położenie względem nieruchomej granicy światła z cieniem odnoszącej się do promienia zwyczajnego, powstałego w wyniku tego samego podwójnego załamania światła w kryształach (rys. 11). Największa różnica obu współczynników refrakcji określi dwójłomność obiektu. Gdy współczynnik refrakcji promienia nadzwyczajnego będzie wyższy od współczynnika refrakcji promienia zwyczajnego, wówczas będzie to kryształ optycznie dodatni, w sytuacji przeciwnej — ujemny optycznie. Jeśli obiekt optycznie jednoosiowy jest ustawiony prostopadłe osią optyczną do powierzchni stolika roboczego refraktometru, to w trakcie obrotu obiektem obserwuje się granice światła z cieniem, które nie zmieniają swego położenia (rys. 11a). W przypadku odchylenia osi optycznej badanego obiektu od prostopadłości względem płaszczyzny roboczej refraktometru będą widoczne granice między światłem i cieniem, które podczas obrotu obiektem zmieniają swe położenie w sposób zauważalny. W sytuacji obiektu przeciętego równolegle do osi optycznej, w położeniu, gdy oś optyczna obiektu leży w płaszczyźnie padania wiązki światła, obie granice światła z cieniem zleją się, a po obrocie o kąt prosty wykażą największą różnicę odchylenia wzajemnego, czyli największą możliwą w takim kryształach dwójłomność (rys. 11a).

Anizotropowe dwuosiowe optycznie (rombowe, jednoskośne, trójskośne) ujawniają obecność dwu granic: światło – cień, odnoszących się do promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania światła w obiekcie (rys. 11b). Rotując obiekt na stoliku roboczym refraktometru, można otrzymać wykres zmienności wartości współczynników refrakcji i oznaczyć maksimum i minimum odchylenia obu granic. Wartość największa odpowiada współczynnikowi n_y , a wartość najmniejsza — współczynnikowi n_a . Wartość pośrednia jest wartością współczynnika n_β indyktrisy (elipsoidy trójosiowej — patrz rozdz. 8). Różnica między ekstremalnymi wartościami współczynnika refrakcji określa dwójłomność (Δ) obiektu anizotropowego dwuosiowego w myśl równania:

$$n_y - n_a = \Delta.$$

Gdy n_β ma wartość bliższą n_a , wówczas jest to kryształ optycznie dodatni, gdy n_β ma wartość bliższą n_y , wówczas jest to kryształ optycznie ujemny. Gdy zaś n_β ma wartość dokładnie pośrednią między n_a i n_y , wówczas jest to kryształ optycznie neutralny (dodatnio-ujemny). Takie samo oznaczenie można przeprowadzić metodą średnich.

W tym celu w wybranej płaszczyźnie obiektu rotowanego na stoliku refraktometru o określony interwał kątowy, np. 15° lub 30° , należy wykonać kilkanaście pomiarów (minimum 12) położenia granic: światło – cień i obliczyć z nich średnią arytmetyczną. Następnie wylicza się bezwzględną różnicę pomiędzy najwyższą odczytaną wartością współczynnika refrakcji (tzw. n_{\max}) a obliczoną uprzednio średnią arytmetyczną ($n_{\text{śr}}$). Analogicznie oblicza się bezwzględną różnicę pomiędzy najniższą odczytaną wartością współczynnika refrakcji (tzw. n_{\min}) i obliczoną wcześniej średnią arytmetyczną $n_{\text{śr}}$. Jeśli:

$$n_{\max} - n_{\text{śr}} < n_{\text{śr}} - n_{\min}, \text{ to obiekt jest optycznie ujemny,}$$

a jeśli:

$$n_{\max} - n_{\text{śr}} > n_{\text{śr}} - n_{\min}, \text{ to obiekt jest optycznie dodatni.}$$

W pomiarach refraktometrycznych kryształów dwuosiowych można napotkać taką orientację płaszczyzny pomiaru względem osi optycznych, że otrzymany rezultat będzie bardzo podobny do wykresu zmienności współczynnika refrakcji kryształów jednoosiowych optycznie (rys. 11). Sytuacja ta ma miejsce wtedy, kiedy wyszlifowana płaszczyzna (fasetka) badana refraktometrycznie jest usytuowana prostopadle do płaszczyzny osi optycznych.

Obiekty o strukturze kryptokrystalicznej. Struktura złożona z drobnych kryształów rozmieszczonych mniej lub bardziej bezładnie refraktometrycznie daje zwykle pojedynczą granicę światła i cienia. Jest to granica niezbyt ostra, uśredniona, stanowiąc wypadkową orientacji sumy kryształów. Spotyka się przypadki, gdy obiekty polikrystaliczne dają podwójną granicę światła z cieniem, a jej położenie nie zmienia się mimo rotacji obiektem na stoliku roboczym refraktometru. Zjawisko takie nazywa się strukturalną dwójłomnością i jest uwarunkowane sumarycznym efektem orientacji agregujących mikrokryształów dwu różnych substancji lub dwu różnych stanów tej samej substancji, np. chalcedonu w opalu.

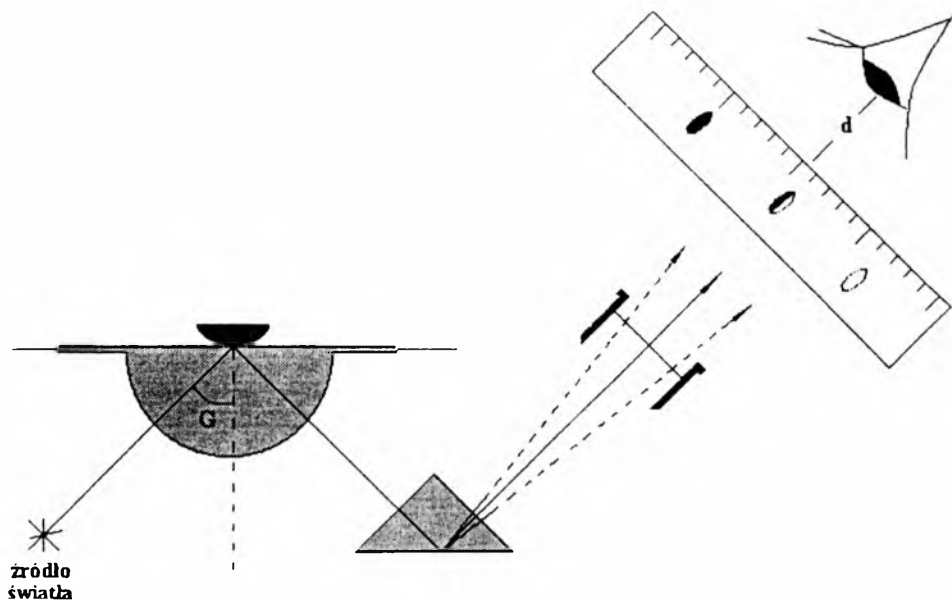
Podczas badań refraktometrycznych różnych obiektów gemmologicznych zdarza się, że na skali refraktometru obszar zaciemniony nie będzie widoczny. Może to oznaczać, że współczynnik refrakcji badanego obiektu ma wartość wyższą lub niższą od wartości objętych skalą refraktometru. Najczęściej używane refraktometry gemmologiczne pozwalają na oznaczenie współczynników refrakcji w przedziale 1,3—1,8.

W odczytywaniu wartości współczynników refrakcji ze skali refraktometru bardzo pomocny jest filtr polaryzacyjny, który odpowiednio do swego położenia pozwala eliminować jeden z promieni świetlnych powstałych w wyniku podwójnego załamania światła w obiekcie

dwójłomnym (anizotropowym), co jest szczególnie przydatne wówczas, gdy ma się do czynienia z przekrojem o niskiej dwójłomności.

Kaboszony i obiekty bardzo małe nie dają w wizjerze refraktometru żadnego zaciemnienia. Sposób pomiaru współczynników refrakcji tych obiektów opracował Lester Benson z Amerykańskiego Instytutu Gemmologicznego (GIA). Jest to pomiar trudniejszy i mniej precyzyjny od standardowego pomiaru refraktometrycznego. Procedura L. Bensona, czyli tzw. metoda obserwacji dystansowej lub po prostu metoda Bensona, polega na użyciu podczas pomiaru tego rodzaju obiektów możliwie małej ilości cieczy kontaktowej. Jej minimalną, lecz niezbędną ilość można ustalić „metodą prób i błędów”. Tak niewielką ilość cieczy kontaktowej nanosi się na stolik roboczy refraktometru igłą lub kapilarą, po czym obiekt ustawia się w centrum stolika roboczego refraktometru. Naniesiona kropla cieczy kontaktowej nie powinna się zbyt powiększać, łącząc obiekt ze stolikiem. Oddalając oko na odległość dobrego widzenia, tj. około 25—30 cm od wizjera refraktometru i lekko unosząc głowę, należy znaleźć takie położenie, w którym będzie można zobaczyć punkt zetknięcia się obiektu i kropki cieczy kontaktowej w postaci niewielkiego dysku kontaktowego w centrum skali widocznej jeszcze dobrze z takiej odległości. Jeśli skupi się uwagę na tym dysku, to wskaźniki skali nie będą już ostro widoczne. Wykonując lekkie boczne ruchy głowy, można jednak ustalić położenie dysku dostatecznie dokładnie. Można zauważyć, że jeśli dysk kontaktowy jest widoczny przy oznaczeniu skali, które odpowiada wartości mniejszej od współczynnika refrakcji badanego obiektu, to jest on ciemny. Przy stopniowym przemieszczaniu pola widzenia ku coraz to wyższym wartościom współczynnika refrakcji, w pewnym momencie dysk kontaktowy zostaje rozjaśniony na skutek całkowitego wewnętrznego odbicia. Można znaleźć takie położenie, w którym dysk kontaktowy będzie leżał dokładnie na granicy obszaru zaciemnionego i rozjaśnionego. Wskaźnik skali pokaże wtedy wartość współczynnika refrakcji badanego kaboszonu (rys. 12). Chcąc powiększyć dokładność, powtarza się pomiar kilkakrotnie i oblicza średnią arytmetyczną z otrzymanych wartości.

Standardowe refraktometry gemmologiczne umożliwiają oznaczenie wartości współczynnika refrakcji obiektów, gdy nie przekracza ona wartości 1,8. Jest to uwarunkowane głównie dostępnością cieczy kontaktowych o odpowiednio wysokim współczynniku refrakcji. Tylko nieliczne obiekty naturalne przekraczają tę granicę. Należą do nich diament, cyrkon, rutyl, kasyteryt. Jednak w ostatnich latach pojawiło się wiele materiałów syntetycznych o bardzo wysokim współczynniku refrakcji, jak tytanian strontu, cyrkonia czy moissanit. Współczynnik refrakcji tych materiałów mieści się powyżej standardowej wartości 1,8, co wymusiło konieczność skonstruowania refraktometrów zdolnych do dokonania pomiaru odpowiednio wyższych wartości współczynnika refrakcji.



Rys. 12. Pomiar refraktometryczny kaboszonu

d — 25 cm (odległość oka od skali refraktometru), G — kąt graniczny

Na drodze do wytworzenia takich refraktometrów konstruktorzy musieli pokonać dwie zasadnicze przeszkody. Polegają one na:

1) uzyskaniu odpowiednio przezroczystego i twardego materiału o wysokim współczynniku refrakcji, z którego można wykonać półkulę lub pryzmat refraktometru,

2) wytworzeniu cieczy kontaktowej o odpowiednio wysokim współczynniku refrakcji, dostatecznej płynności, przezroczystości, oraz niskiej agresywności chemicznej względem części roboczej refraktometru i badanych obiektów.

Pierwszą przeszkodę pokonano łatwo, początkowo dzięki zastosowaniu materiałów naturalnych, takich jak kryształy diamentu, a następnie dzięki wykorzystaniu materiałów syntetycznych, np. syntetycznego rutylu i tytanianu strontu. Druga przeszkoda była nieco trudniejsza do pokonania, gdyż materiałami o tak wysokim współczynniku refrakcji są substancje stałe w temperaturze pokojowej. Bariere tę przełamano, stosując nagrzewanie stolika roboczego i uzyskując w ten sposób oczekiwaną płynność cieczy kontaktowej.

Jedną z pierwszych konstrukcji służących do oznaczania wysokich wartości współczynnika refrakcji był refraktometr, w którym zastosowano pryzmat wykonany z diamentu ($n = 2,4173$) oraz dodatkowe pryzmaty szklane przepuszczające promień padający i odbity. Omawiane refraktometry są wykonywane jednostkowo, zwykle na indywidualne zamówienie. Dodatkowe zalety zastosowania takiego

cie wysokiej jakości poleru powierzchni roboczej pryzmatu. Materiał ten jest również odporny na chemiczne oddziaływanie stosowanej cieczy kontaktowej, którą stanowi roztwór fosforu i siarki w jodku metylenu ($n = 2,05$). Tak wyposażony refraktometr pozwala zmierzyć współczynniki refrakcji o wartości od 1,54 do 2,03.

Gdy w refraktometrze zastąpi się diament syntetycznym rutylem i zastosuje ciecz kontaktową o odpowiednio wysokiej wartości współczynnika refrakcji, można go użyć do pomiarów współczynników refrakcji sięgających wartości $n = 2,6$. Jednak wymaga to wykorzystania specjalnej cieczy kontaktowej, co niezwykle wysoko podnosi koszt przyrządu i jego eksploatacji. Pomimo tych trudności pojawił się refraktometr gemmologiczny wyposażony w element roboczy wykonany z fabulitu (tytanianu strontu). Umożliwia on pomiar współczynników refrakcji o wartości do 2,21, lecz wymaga zastosowania substancji kontaktowej w postaci ciała stałego (stop zawierający siarkę rodzimą), w czasie pomiaru przekształcanego w ciecz w wyniku elektrycznego nagrzewania stolika roboczego refraktometru.

Ponadto duże znaczenie diagnostyczne ma uważna obserwacja skraju obszaru zaciemnionego widocznego w wizjerze refraktometru. W miejscu tym bowiem tworzy się pasmo barw dyspersyjnych w przypadku użycia do oświetlenia refraktometru wiązki światła białego. Obserwacja pozwala wtedy zorientować się i w przybliżeniu ocenić wielkość dyspersji badanego obiektu. Jej wyrazem jest szerokość pasma barw dyspersyjnych (tzw. warstewka). Gdy widoczna jest wąska warstewka, wówczas badany obiekt ma dużą dyspersję, a jej wartość jest zbliżona do dyspersji materiału, z którego wykonano półkulę refraktometru. Szeroka tęczowa warstewka wskazuje na małą dyspersję badanego obiektu.

Zmiana długości fali światła używanego do oświetlenia refraktometru pozwala uzyskać krzywe dyspersji współczynników refrakcji i obliczyć na tej podstawie wiele parametrów optycznych badanego obiektu. Są to takie parametry, jak (por. rozdz. 11):

- dyspersja średnia, czyli $n_F - n_C$; gdzie $\lambda_F = 486,1 \text{ nm}$, $\lambda_C = 656,3 \text{ nm}$,
- dyspersja względna (zdolność rozszczepiająca względna), czyli $(n_F - n_C) / (n_D - 1)$, gdzie $\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$,
- dyspersja właściwa, czyli $(n_F - n_C) / d$; gdzie d oznacza gęstość względną,
- dyspersja uogólniona, czyli $(n_G - n_B)$; gdzie $\lambda_G = 431 \text{ nm}$, $\lambda_B = 687 \text{ nm}$,
- współczynnik dyspersji (liczba Abbego), czyli $v = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$; jest to odwrotność dyspersji względnej.

Znajomość wymienionych parametrów może być przydatna do pewniejszej identyfikacji monokryształów o bardzo zbliżonych wartościach współczynników refrakcji. Znając wartość współczynników refrakcji, oblicza się także:

- a) refrakcję właściwą, czyli $R = [(n^2 - 1)] / [d(n^2 + 2)]$, gdzie **31**

d oznacza gęstość względną obiektu (parametr ten podaje się zwykle dla linii D widma światła sodowego);

b) dwójłomność, czyli $\Delta = n_e - n_o$ dla kryształów jednoosiowych optycznie, $\Delta = n_y - n_a$ dla kryształów dwuosiowych optycznie (jest ona miarą anizotropii optycznej tych kryształów; parametr ten jest podawany w charakterystykach optycznych minerałów w postaci największej możliwej wartości dla danego minerału);

c) dyspersję dwójłomności, czyli $\Delta_F - \Delta_C$, gdzie: $\lambda_F = 486,1 \text{ nm}$, $\lambda_C = 656,3 \text{ nm}$.

Refraktometrów używa się w gemmologii bardzo często z uwagi na następujące zalety tego przyrządu:

- dokładność otrzymywanych wyników (bezwzględny błąd pomiaru nie przekracza 0,001—0,002),
- powtarzalność uzyskiwanego wyniku,
- łatwość wykonywania pomiaru (także dla obiektów oprawionych),
- szybkość wykonywania pomiaru,
- duże możliwości interpretacji uzyskiwanego pomiaru (projekcja i synteza danych optycznych),
- niewielki koszt pomiaru,
- poręczność sprzętu np. w wersji kieszonkowej (niewielki ciężar, małe rozmiary, odporność na uszkodzenia).

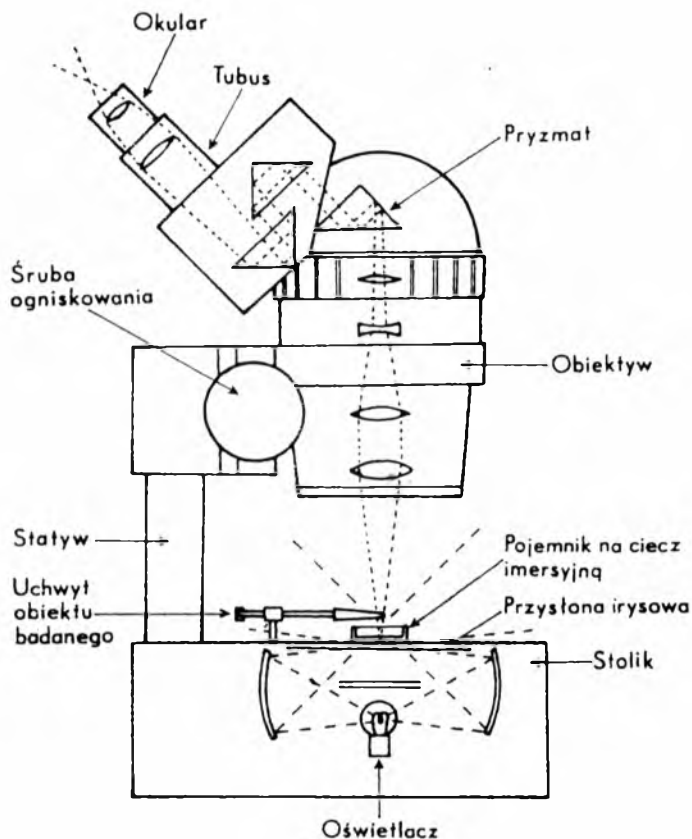
Do badań obiektów gemmologicznych najchętniej używa się obecnie refraktometrów kontaktowych, dających bezpośredni odczyt wartości współczynników refrakcji. Najbardziej rozpowszechnione z nich pozwalają dokonywać oznaczeń współczynników refrakcji w zakresie 1,3—1,8, z zastosowaniem światła sodowego (589,3 nm). Refraktometry te są wyposażone w okular i filtr polaryzacyjny. Ruchome wieko z jednej strony chroni stół refraktometru przed ewentualnymi uszkodzeniami i zabrudzeniami, a z drugiej polepsza warunki wykonywania pomiaru.

4.2. Binokular gemmologiczny

Widzenie przestrzenne to element bardzo istotny w identyfikacji i ocenie minerałów. Najbardziej naturalny jest sposób widzenia ocznego. Polepszeniem warunków widzenia ocznego (przestrzennego) zajmuje się stereoskopia. Metoda ta pozwala na otrzymywanie obrazów dających wrażenie bryłowatości przedmiotów i ich przestrzennego rozmieszczenia. Warunki widzenia przestrzennego można polepszyć

znacząco za pomocą mikroskopu binokularnego. Standardowy binokular składa się z dwu nachylonych do siebie pod pewnym kątem mikroskopów monokularnych, przez które jednocześnie obserwuje się przedmiot. Kąt między osiami monokularów wynosi około 16° i odpowiada kątowi osi oczu akomodowanych na odległość wyraźnego widzenia.

Binokular przystosowany do obserwacji kryształów został skonstruowany już kilkadziesiąt lat temu (rys. 13). Znany jest pod nazwą gemolitu (GemoLite) lub gemskopu (GemScope). Wyróżniają go liczne udogodnienia przydatne w pracy z kryształami.



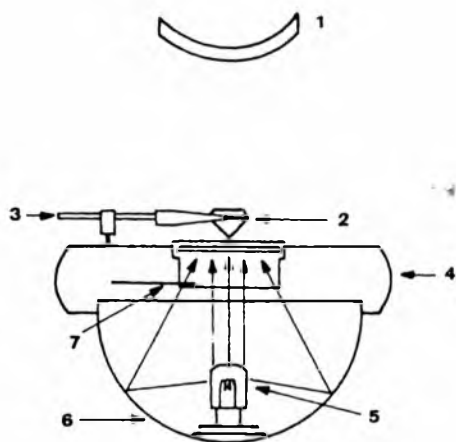
Rys. 13. Binokular gemmologiczny

Układ optyczny binokularu tworzy zestaw złożony z obiektywu i okularu. Umożliwia uzyskanie powiększeń 10—70 razy, przy czym mogą być one łatwo podwojone przez zastosowanie dodatkowej soczewki nakładanej na obiektyw. Stopniową zmianę skali powiększenia zapewnia specjalna dźwignia, czyli tzw. zoom. Śruba ogniskowania umieszczona w ramieniu statywu pozwala płynnie przemieszczać płaszczyznę największej ostrości na coraz to inny poziom w obserwowanym obiekcie.

Układ optyczny jest tak skonfigurowany, że zapewnia:

- szerokie pole widzenia (10—25 mm przy dziesięciokrotnym powiększeniu),
- dużą jasność obrazu,
- wierne odtwarzanie barw i kształtów,
- wysoki kontrast,
- dużą głębię ostrości,
- szeroki zakres powiększeń (od kilku do ponad stu razy).

Umocowanie kryształu nad stolikiem binokularu zapewnia specjalny, wymienny uchwyt, dający rozległe możliwości różnorodnych manipulacji kryształem w polu widzenia binokularu. Obrotowy statyw binokularu (w zakresie kątowym około 50°) dostosowuje położenie ramienia binokularu do indywidualnych potrzeb obserwatora.

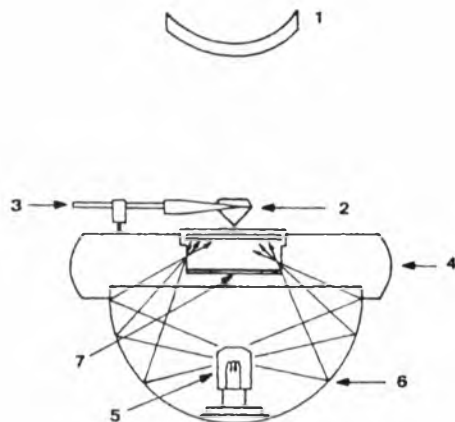


Rys. 14. Oświetlenie jasnopolowe binokularu gemmologicznego

1 — obiektyw, 2 — badany kryształ, 3 — uchwyt badanego obiektu, 4 — stolik binokularu, 5 — źródło światła, 6 — czasza oświetlacza, 7 — przysłona irysowa (wyłączona)

Cechą szczególnie wyróżniającą binokular przystosowany do badania kryształów jest możliwość szybkiej zmiany warunków oświetlenia. W takim binokularze można stosować następujące oświetlenia:

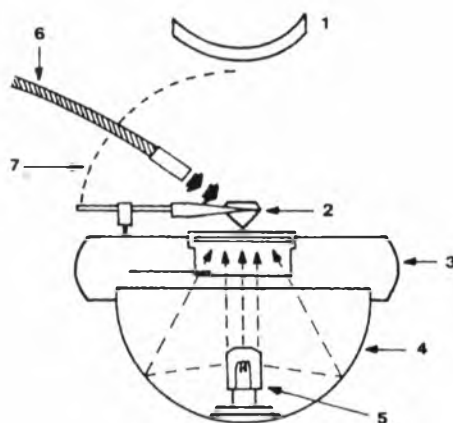
- jasnopolowe (rys. 14), gdy główny strumień światła przenikający przez kryształ umieszczony w uchwycie ponad stolikiem binokularu przychodzi bezpośrednio ze źródła światła, którym jest żarówka halogenowa o regulowanym natężeniu światła; wytwarzają się korzystne warunki obserwacji niektórych typów inkluzji, np. gazowych;
- ciemnopolowe (rys. 15), gdy strumień światła przenikający przez kryształ umieszczony w uchwycie ponad stolikiem binokularu przychodzi drogą pośrednią — najpierw odbity pod różnymi kątami od sferycznej czaszy oświetlacza; bezpośredni strumień światła likwidowany jest przysłoną irysową o otwarciu 2—60 mm; powstają dogodne warunki do obserwacji drobnych nieprzezroczystych inkluzji;



Rys. 15. Oświetlenie ciemnopolowe binokularu gemmologicznego

1 — obiektyw, 2 — badany kryształ, 3 — uchwyt badanego obiektu, 4 — stolik binokularu, 5 — źródło światła, 6 — czasza oświetlacza, 7 — przysłona irysowa (włączona)

- skośne (rys. 16), gdy strumień światła przenikający przez kryształ umieszczony w uchwycie ponad stolikiem binokularu podawany jest przez światłowód lub światłowody; powstają lepsze warunki do oceny jakości wykonania szlifu i rozpoznania wad występujących na powierzchni kryształu;



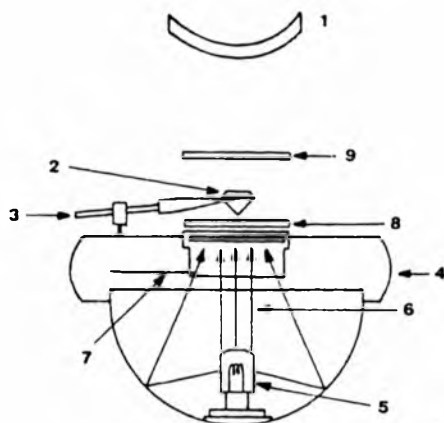
Rys. 16. Oświetlenie skośne binokularu gemmologicznego

1 — obiektyw, 2 — badany kryształ, 3 — stolik binokularu, 4 — czasza oświetlacza, 5 — źródło światła, 6 — światłowód, 7 — zakres kątowy oświetlenia światłowodowego

- rozproszone, np. przez zastosowanie matówki; tworzą się sprzyjające warunki do obserwacji zonalności i różnych struktur liniowych;
- punktowe, realizowane silnie skupioną, skoncentrowaną wiązką światła; stosowane do oceny cech pojedynczych inkluzji;
- odbite; używane w celu dokładniejszego rozpoznania charakteru niektórych defektów powierzchni kryształów, np. drobnych ubytków, szczelinek, pęknięć oraz oceny jakości powierzchni polerowanych.

W binokularze gemmologicznym jest możliwe stosowanie różnej konfiguracji warunków oświetlenia, np. ciemnopolowe w połączeniu ze skośnym. Dodatkowym źródłem światła używanym tylko w badaniu niektórych minerałów fluoryzujących lub fosforyzujących

jest mocowana do stolika binokularu lampa emitująca długofalowy ultrafiolet. Niekiedy binokular gemmologiczny zostaje wyposażony w lampę dającą oświetlenie o charakterystyce wzorcowego źródła światła dziennego, czyli tzw. źródło światła C lub też „nieba północnego”. W niektórych binokularach istnieje także możliwość użycia światła spolaryzowanego (ortoskopu — rys. 17).



Rys. 17. Oświetlenie światłem spolaryzowanym binokularu gemmologicznego

1 — obiektyw, 2 — badany kryształ, 3 — uchwyt badanego obiektu, 4 — stolik binokularu, 5 — źródło światła, 6 — strumień oświetlenia jasnopoleowego, 7 — przysłona irysowa (wyłączona), 8 — polaryzator, 9 — analizator

Badanie binokularne kryształu rozpoczyna się od najmniejszych powiększeń, które można porównać z powiększeniem standardowej lupy gemmologicznej, np. trypletu. Zwraca się wtedy uwagę na:

- pokrój kryształu,
- charakter jego powierzchni,
- wygląd naroży i krawędzi.

Dzięki odpowiednio dostosowanemu do wielkości kryształu powiększeniu i oświetleniu można dokonać obserwacji wnętrza kryształów (przezroczystych i przeświecających). Na tym etapie obserwacji zwraca się uwagę na takie cechy kryształu, jak:

- czystość wnętrza, która bywa uwarunkowana rodzajem, ilością i sposobem występowania wtrąceń,
- obecność powierzchni nieciągłości w kryształach, np. powierzchni zrostu bliźniaczego, łupliwości i różnorodnych pęknięć,
- strefy wzrostu (zonalność),
- barwę i efekty optyczne.

W wyniku przeprowadzonych obserwacji, często już na tym etapie badań, odróżnia się obiekty naturalne od syntetycznych i zauważa się oznaki ich poprawiania i rekonstruowania.

Binokulary gemmologiczne bywają wyposażone w dodatkowe okulary umożliwiające badanie:

- pleochroizmu (okular dychroskopowy),
- wymiarów liniowych lub określonych proporcji kryształu (okular mikrometryczny).

Binokularu gemmologicznego używa się też do wyznaczenia przybliżonej wartości współczynnika refrakcji kryształu metodą tzw. pomiaru bezpośredniego. Dokonuje się go w myśl wzoru:

$$n = (C - A) / (B - A),$$

gdzie:

- n — współczynnik refrakcji kryształu,
- A — położenie wyostzonego obrazu górnej powierzchni kryształu lub tafli (kryształy z nałożonym szlifem fasetowym) odczytane na noniuszu śruby mikrometrycznej tubusa binokularu,
- B — położenie wyostzonego obrazu dolnej powierzchni kryształu lub koletu (kryształy z nałożonym szlifem fasetowym) odczytane na noniuszu śruby mikrometrycznej tubusa binokularu,
- C — położenie — odczytane na noniuszu śruby mikrometrycznej tubusa binokularu — wyostzonego obrazu powierzchni szkiełka, na którym umieszczono kryształ lub badany obiekt w taki sposób, by ich płaska powierzchnia górna (ścianka kryształu lub tafli kryształów oszlifowanych) była zorientowana prostopadle do osi optycznej binokularu.

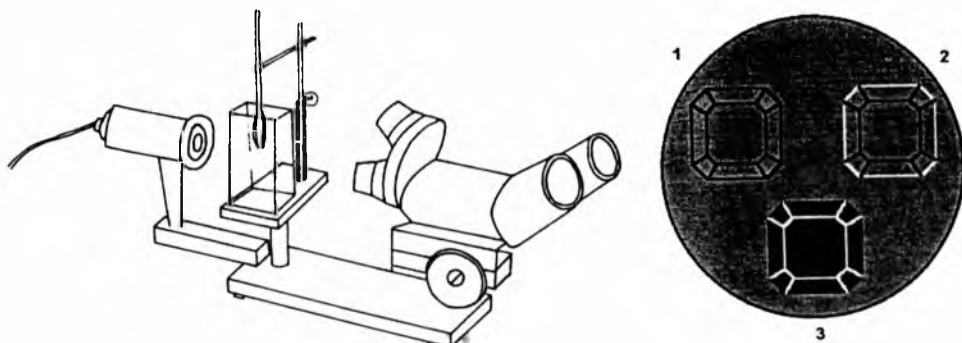
Przy dostatecznej staranności błąd pomiaru współczynnika refrakcji tą metodą nie powinien przekraczać 0,002–0,004, czyli jest porównywalny z rezultatem osiąganym za pomocą refraktometru gemmologicznego.

4.3. Immersjoskop

Immersjoskop to przyrząd optyczny, który w istocie jest binokulem gemmologicznym o układzie horyzontalnym, czyli o poziomej osi optycznej, wyposażonym w pojemnik na ciecz immersyjną (rys. 18). Ciecz immersyjna jest tak dobierana, by jej współczynnik refrakcji był podobny do współczynnika refrakcji badanego obiektu. Przeważnie są to: jodek metylenu ($n = 1,74$), monobromonaftalen ($n = 1,66$) lub benzylbenzoat ($n = 1,57$). Zapobiegają one powstawaniu niekorzystnych odbić i załamania światła na granicy faz.

Badany obiekt umieszcza się w pojemniku z cieczą immersyjną za pomocą wyspecjalizowanego uchwyty zapewniającego możliwość dokonywania wszelkich manipulacji obiektem, np. rotacji wokół własnej osi. Przez umieszczenie obiektu w środowisku o podobnym mu współczynniku refrakcji redukuje się wszelkie zjawiska optyczne rozgrywające się podczas przechodzenia światła przez granicę środowisk, a także niektóre pochodzące z jego wnętrza, np. dyspersję.

Wszystko to polepsza znacząco warunki obserwacji wnętrza. Wymienione warunki umożliwiają między innymi dostrzeżenie bardzo drobnych wrostków widocznych dzięki silnym refleksom zewnętrznym i wewnętrznym oraz dzięki intensywnemu połyskowi. Jeśli między kryształem i otaczającą go cieczą immersyjną nie występuje różnica współczynników refrakcji, to kontur kryształu przestaje być widoczny, ale tylko w świetle monochromatycznym. W świetle białym może być dostrzegalny efekt chromatyczny, szczególnie w przypadku kryształów o wysokiej dyspersji.



Rys. 18. Immersjoskop oraz obraz immersyjny oszlifowanego fasetowo kryształu o współczynniku refrakcji

1 — podobnym do cieczy immersyjnej, 2 — niższym od cieczy immersyjnej, 3 — wyższym od cieczy immersyjnej (wg PAYETTE, 1994)

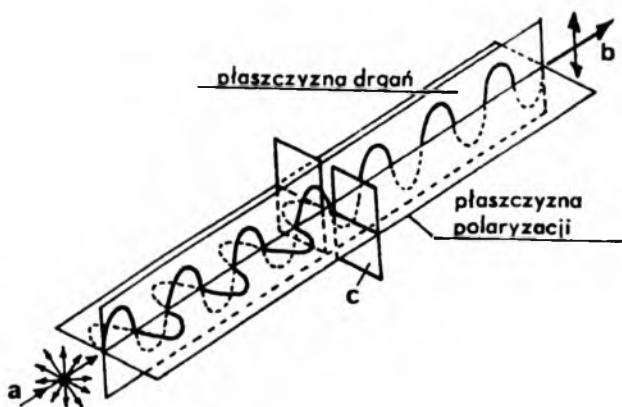
Obserwacja immersjoskopowa w konsekwencji może umożliwić, albo jedynie ułatwić, ujawnienie w badanym obiekcie:

- linii wzrostu kryształu (zonalność),
- płaszczyzn sklejenia, np. dubletu, trypletu, multipletu,
- płaszczyzn zbliźniaczenia,
- wtrąceń (ocenić ich charakter i rozmieszczenie),
- oznak niektórych metod traktowania (poprawiania), takich jak obwódki dyfuzyjne czy impregnacje barwne,
- niejednorodności barwy kryształu.

5. Polaryzacja światła

Pojęcie to wprowadził do optyki E. Malus (1775—1812) w celu określenia pewnych osobliwych właściwości światła odbitego od powierzchni szkła lub innego dielektryka. Jednak zjawisko polaryzacji światła było znane wcześniej. Już E. Bartholinus (1625—1698) zauważył szczególne właściwości szpatu islandzkiego (przezroczystego, grubokrystalicznego węglanu wapnia — kalcytu — wydobywanego na Islandii) dzielącego wiązkę światła na dwie składowe o specyficznych właściwościach optycznych. Szczegółowe badania tego zjawiska wykonał Ch. Huygens (1629—1695), lecz nie znalazł wówczas ostatecznego wyjaśnienia.

Polaryzacja światła polega na częściowym lub całkowitym uporządkowaniu drgań fali świetlnej. Światło naturalne jest niespolaryzowane, a spolaryzowane częściowo stanowi mieszaninę światła spolaryzowanego i niespolaryzowanego. Polaryzacja fal występuje tylko w przypadku fal poprzecznych i jest związana z uporządkowaniem drgań wektorów natężenia pola magnetycznego i elektrycznego. W fali świetlnej niespolaryzowanej drgania zachodzą z równym prawdopodobieństwem we wszystkich możliwych kierunkach w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali.



Rys. 19. Polaryzacja światła
a — światło niespolaryzowane,
b — światło spolaryzowane,
c — polaryzator

Jeśli drgania zachodzą w tym samym kierunku we wszystkich punktach wzdłuż promienia fali, to fala świetlna jest spolaryzowana liniowo. Koniec wektora drgań, w miarę przesuwania się wzdłuż promienia, pozostaje stale w tej samej płaszczyźnie. Płaszczyzna, w której leży promień fali i kierunek drgań wektora natężenia pola elektrycznego, nazywa się płaszczyzną drgań, a płaszczyzna do niej prostopadła — płaszczyzną polaryzacji (rys. 19).

Jeśli koniec wektora drgań, w miarę przesuwania się wzdłuż promienia, zakreśla linię śrubową o przekroju eliptycznym, to fala jest spolaryzowana eliptycznie, jeśli o przekroju kołowym — kołowo.

Każdą falę spolaryzowaną można przedstawić jako wynik nakładania się dwu fal o tych samych długościach spolaryzowanych liniowo w kierunkach prostopadłych. Jeśli różnica faz wynosi zero, to fala wypadkowa jest spolaryzowana liniowo. Jeśli różnica faz wynosi $\pi/2$, a amplitudy są równe, to fala jest spolaryzowana kołowo. W pozostałych przypadkach fala jest spolaryzowana eliptycznie. Jeśli wektor drgań obiega elipsę lub okrąg w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara (dla obserwatora spoglądającego w kierunku źródła fali), polaryzacja jest prawoskrętna, jeśli w kierunku przeciwnym, jest lewoskrętna. Oko ludzkie nie odróżnia światła spolaryzowanego od niespolaryzowanego.

Polaryzacja światła może zachodzić:

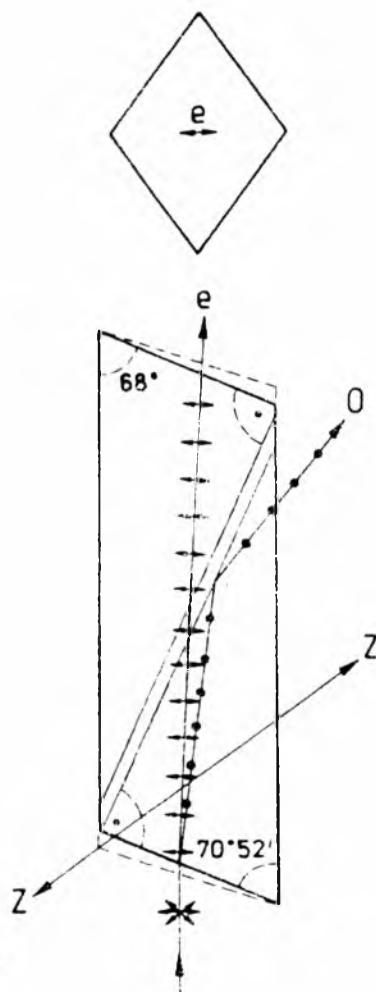
- przy odbiciu i złamaniu na granicy dwu ośrodków (zwłaszcza od powierzchni dielektryka),
- w związku z przechodzeniem przez ośrodki optycznie anizotropowe (podwójne złamanie światła, absorpcja w ośrodkach dichroicznych i polichroicznych),
- wskutek rozpraszania światła na małych cząstkach (wówczas światło obserwowane pod kątem prostym do kierunku padania wiązki jest częściowo spolaryzowane, np. pył międzygwiezdny powoduje polaryzację światła gwiazd).

5.1. Otrzymywanie światła spolaryzowanego

Elementy optyczne służące do wytwarzania (polaryzatory), wykrywania i badania (analizatory) światła spolaryzowanego oraz urządzenia, których składnikiem są polaryzatory i analizatory, a także służące do obserwacji i pomiarów optycznych, np. mikroskop polaryzacyjny, polaryskop, kompensator, filtry optyczne, szczypce turmalinowe — to przyrządy polaryzacyjne.

Polaryzatorami nazywa się zwykle elementy optyczne wytwarzające światło spolaryzowane liniowo. Światło spolaryzowane kołowo lub eliptycznie otrzymuje się za pomocą ćwierćfalówek. W przypadku światła spolaryzowanego liniowo taki sam element optyczny może pełnić zarazem funkcję polaryzatora i analizatora. Światło spolaryzowane eliptycznie jest wykrywane i badane za pomocą analizatora, którego konstrukcja różni się istotnie od polaryzatora. Jest to zwykle kompensator optyczny specjalnej konstrukcji (tzw. eliptyczny), umożliwiający przekształcenie światła spolaryzowanego eliptycznie w światło spolaryzowane liniowo.

Jednym z najstarszych elementów optycznych, służących do wytwarzania światła spolaryzowanego liniowo, był polaryzator konstrukcji W. Nicola (1768—1851), wykonany około 1828 roku z odpowiednio oszlifowanego monokryształu przezroczystego kalcytu (tzw. szpatu islandzkiego).



Rys. 20. Pryzmat Nicola
 Z — oś optyczna kalcytu, O — promień zwyczajny,
 e — promień nadzwyczajny

Od nazwiska twórcy jest nazywany nikolem lub pryzmatem Nicola (rys. 20). Po oszlifowaniu romboedru kalcytu, którego naturalne ściany tworzą ze sobą kąty ostre $70^{\circ}52'$ i kąty rozwarte $109^{\circ}08'$, uzyskuje się nowe nachylenie ścian względem siebie w kątach ostrych 68° i kątach rozwartych 112° .

Tak spreparowany romboedr kalcytu rozcina się na dwie części płaszczyzną prostopadłą do mniejszych ścian i płaszczyzny symetrii zawierającej oś optyczną. Obie części są następnie sklejjane balsamem kanadyjskim o współczynniku refrakcji $n = 1,545$, która to wartość jest mniejsza od współczynnika refrakcji promienia zwyczajnego kalcytu $n_{\omega} = 1,659$ (por. rozdz. 6), a większa od współczynnika refrakcji promienia nadzwyczajnego kalcytu $n_e = 1,486$ (dla kierunku biegu tego promienia przez nikol $n_e = 1,52$). Wiązkę światła niespolaryzowanego rzutuje się równolegle do dłuższej krawędzi romboedru. Powstały w wyniku podwójnego załamania światła i jednoczesnej polaryzacji promień zwyczajny pada na powierzchnię balsamu kanadyjskiego pod kątem większym od kąta granicznego i ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu, by następnie ulec całkowitej absorpcji na wycernionych ściankach bocznych pryzmatu. Promień nadzwyczajny zaś przechodzi przez pryzmat bez zmiany kierunku. Drgania promienia nadzwyczajnego zachodzą w kierunku wyznaczonym przez położenie przekroju głównego kryształu kalcytu, czyli w przekroju zawierającym oś optyczną.

Na podobnej zasadzie działają też inne pryzmaty polaryzacyjne, np. pryzmat A. Prażmowskiego (1821—1885). Tego rodzaju elementy optyczne, które służą do otrzymywania światła spolaryzowanego, opiera się na wykorzystaniu zjawiska podwójnego załamania światła i jednoczesnej polaryzacji światła oraz wytworzeniu możliwości likwidacji jednego ze spolaryzowanych promieni, powstałych w wyniku podwójnego załamania światła. Polaryzatory te umożliwiają uzyskiwanie światła dokładnie i całkowicie spolaryzowanego liniowo.

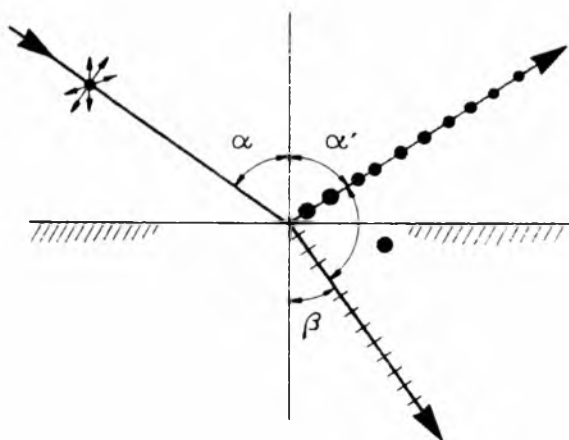
Wyczerpanie się łatwo dostępnych złóż szpatu islandzkiego skłoniło konstruktorów przyrządów polaryzacyjnych do sięgnięcia po polaroidy (błony polaryzacyjne). Są to polaryzacyjne filtry świetlne umożliwiające otrzymywanie światła spolaryzowanego liniowo w wyniku przepuszczenia promieni świetlnych drgających tylko w jednym, określonym kierunku (azymucie), a pochłonięcia niemal całkowitego promieni świetlnych drgających w innych kierunkach. Polaroidy mają postać cienkich folii lub płaskich płytek uformowanych z przezroczystego tworzywa sztucznego, zawierającego wydłużone, ułożone równolegle obok siebie i jednakowo optycznie zorientowane kryształki, wykazujące silny dichroizm, np. herapatyt (siarczan jodochininy) czy alkohol poliwinylowy. Dużą zaletą polaroidów jest możliwość polaryzacji światła nie tylko w obszarze widzial-

nym widma świetlnego, lecz także w bliskim nadfiolecie i bliskiej podczerwieni, wadą zaś jest niepełna polaryzacja uzyskiwanego w taki sposób światła.

Na podobnej zasadzie otrzymuje się światło spolaryzowane liniowo, które jest wynikiem selektywnego pochłaniania w grubszych płytkach minerałów silnie pleochroicznych, np. w płytkach turmalinowych. Wykorzystuje się tutaj zjawisko różnicy absorpcji światła spolaryzowanego, drgającego w płaszczyznach różnie zorientowanych i o różnych długościach fali. Absorpcja światła spolaryzowanego o określonej długości fali, drgającego w określonym kierunku, jest tym większa, im większa jest grubość płytki krystalicznej absorbującej światło. Wadą takich elementów optycznych jest niepełna polaryzacja uzyskiwanego światła oraz jego wyraźna barwa, która przeszkadza w badaniach optycznych. Mają bardzo ograniczone zastosowanie w gemmologii.

Współczesne mikroskopy polaryzacyjne i większość urządzeń polaryzacyjnych jest wyposażona w polaroidy jako elementy optyczne służące do wytwarzania, wykrywania i analizowania światła spolaryzowanego.

Bardzo rzadko wyzyskiwanym w praktyce sposobem otrzymywania światła spolaryzowanego liniowo jest zjawisko polaryzacji światła przez odbicie i załamanie na granicy dwu ośrodków (odbicie od powierzchni dielektryka). Zjawisko to zostało zbadane około 1815 roku przez D. Brewstera (1781—1868). Światło naturalne padając ukośnie na powierzchnię dielektryka, ulega nie tylko częściowemu odbiciu, lecz także polaryzacji (rys. 21). Polaryzacji promienia odbitego towarzyszy również częściowa polaryzacja promienia załamanego.



Rys. 21. Polaryzacja światła przez odbicie i załamanie
 α — kąt padania, α' — kąt odbicia,
 β — kąt załamania, \bullet — kąt prosty między promieniem odbitym i załamanym

Drgania promienia odbitego zachodzą w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania, a drgania promienia załamanego zachodzą

w płaszczyźnie padania. Całkowita liniowa polaryzacja wiązki odbitej występuje tylko wtedy, kiedy kąt padania spełnia zależność:

$$n = \operatorname{tg} \alpha,$$

gdzie:

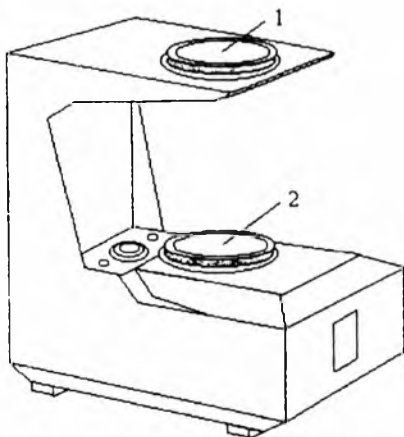
n — współczynnik załamania światła,
 α — kąt padania światła.

Omawiany kąt padania bywa nazywany kątem Brewstera. Probień odbity i załamany tworzą ze sobą kąt prosty. Sytuacja ta ma miejsce tylko w przypadku, gdy odbicie i załamanie występują na granicy dwu ośrodków przezroczystych, np. powietrza i szkła.

5.2. Polaryskop gemmologiczny

Układ polaroidów zestawionych w ten sposób, że jeden znajduje się ponad drugim, nazywa się ortoskopem. Ortoskop stanowi zasadniczy składnik polaryskopu (rys. 22). Jest to przyrząd przeznaczony do wstępnej oceny niektórych cech optycznych kryształów. Z pomocą polaryskopu można wykonać następujące czynności:

- odróżnić substancje amorficzne od krystalicznych,
- odróżnić skupiska polikrystaliczne od monokryształów,
- określić przynależność kryształu do grupy optycznej,
- ustalić położenie osi optycznej w kryształach,
- zidentyfikować pleochroizm kryształu,
- wykryć anomalie optyczne.



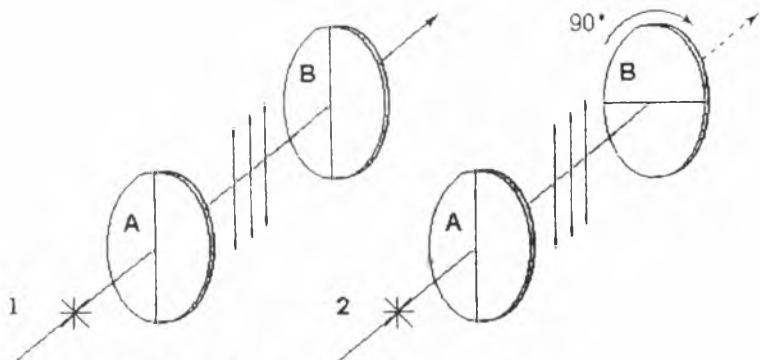
Rys. 22. Polaryskop
1 — analizator, 2 — polaryzator

W polaryskopie, podobnie jak w mikroskopie polaryzacyjnym, polaroid wytwarzający światło spolaryzowane nazywany jest polaryzatorem, a polaroid analizujący światło spolaryzowane, po jego uprzednim przejściu przez badany kryształ — analizatorem. Największe natężenie światła przechodzącego przez taki układ ma miejsce wówczas, gdy płaszczyzny polaryzacji obu elementów są do siebie równoległe (rys. 23). Gdy te płaszczyzny są wzajemnie prostopadłe (skrzyżowane), światło ulega całkowitemu wygaszeniu. Gdy zaś płaszczyzny polaryzacji obu polaroidów tworzą ze sobą kąt α , natężenie wiązki przechodzącej wynosi:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha,$$

gdzie:

- I_0 — natężenie wiązki przechodzącej przez polaroidy o wzajemnie równoległych płaszczyznach polaryzacji,
- α — różnica kątowa wzajemnego położenia płaszczyzn polaryzacji polaryzatora i analizatora.



Rys. 23. Bieg światła w ortoskopie

1 — polaroidy równoległe (maksimum światła), 2 — polaroidy skrzyżowane (minimum światła); A, B — polaroidy

„Pole widzenia” polaryzatora polaryskopu, czyli kąt między skrajnymi promieniami emitowanymi przez źródło światła, które mogą jeszcze przejść przez polaroid, w większości standardowych konstrukcji wynosi około 30° .

Podczas obserwacji polaryskopem elementy optyczne polaryzujący i analizujący powinny być — w większości przypadków — skrzyżowane, co kontroluje się, patrząc przez oba polaroidy w kierunku źródła światła. W położeniu skrzyżowanym światło nie powinno przez nie przenikać, a jeśli przenika, to ich wzajemne położenie można skorygować obrotem analizatora bądź polaryzatora.

Stolikiem roboczym polaryskopu jest obracalna, obudowana metalowym pierścieniem, płaska płytka szklana znajdująca się tuż ponad polaryzatorem. Na płytce można umieszczać pojemnik o prze-

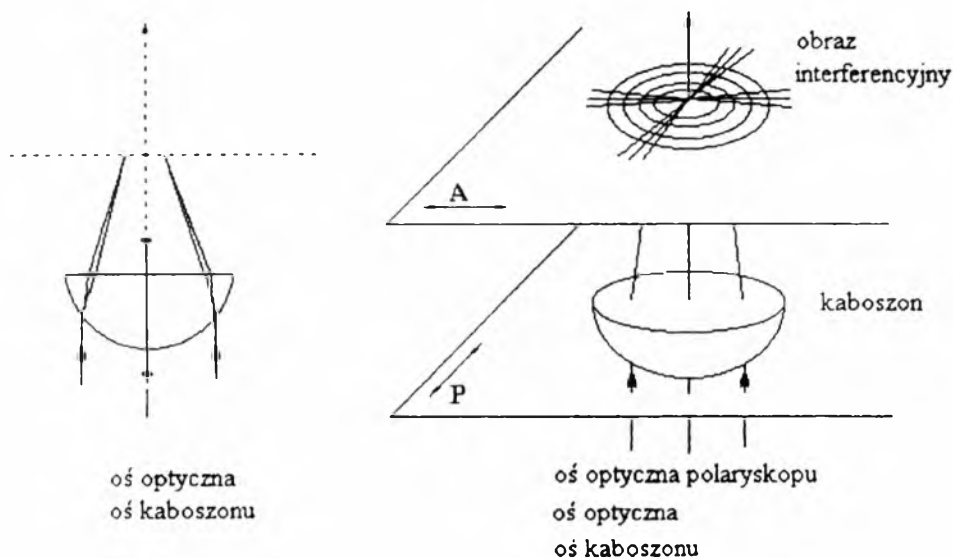
zroczystym dnie i wyczernionych ściankach dla zredukowania zbędnych refleksów świetlnych, np. pochodzących od badanego kryształu. Pojemnik ten jest przeznaczony na ciecz immersyjną, w której zanurza się niekiedy badany obiekt.

Polaryskopem można badać obiekty przezroczyste i przeświecające. Badanie polaryskopowe jest proste i szybkie. Zależnie od zachowania się podczas badania polaryskopowego obiekty dzieli się na (por. rozdz. 6 i 7):

- nie powodujące przepuszczenia światła podczas wykonywania nimi rotacji na stoliku polaryskopu, gdy analizator jest w położeniu skrzyżowanym względem polaryzatora; mogą to być kryształy izotropowe optycznie, np. spinel, granat, bądź kryształy anizotropowe optycznie, jednoosiowe, ustawione osią optyczną równolegle do osi optycznej polaryskopu, czyli do normalnej ortoskopu, np. beryl, apatyt, bądź też jest to substancja niekryształiczna (amorficzna), np. szkło;
- powodujące okresowe przepuszczenie światła przez analizator, objawiające się czterokrotnym, co 90° , jego rozjaśnieniem i wygaszeniem; analizator jest wówczas w położeniu skrzyżowanym względem polaryzatora; jest to cecha, którą w takiej sytuacji ujawniają kryształy anizotropowe, jednoosiowe i dwuosiowe optycznie; dla tych obiektów można znaleźć takie położenie, w którym będą się zachowywać jak optycznie izotropowe, np. pozostając podczas rotacji cały czas wygaszone; znalezienie owego położenia oznacza, że oś optyczna badanego obiektu jest ustawiona równolegle do osi optycznej polaryskopu;
- powodujące stałe przepuszczanie światła przez analizator podczas wykonywania nimi rotacji między skrzyżowanymi polaroidami na stoliku polaryskopu; mogą to być obiekty mikro- i drobnokryształiczne (monokryształiczne, np. chalcedon, lub polikryształiczne, np. nefryt, serpentynit) bądź kryształy anizotropowe zawierające bardzo liczne drobne wtrącenia, np. kryształ andaluzytu poikilitowo przetykany wtrąceniami; w podobny sposób mogą się zachowywać również kryształy w zasadzie izotropowe, wykazujące jednak anomalie optyczne, spowodowane deformacją sieci kryształicznej wywołaną naprężeniami o charakterze termicznym, tektonicznym czy strukturalnym, np. granaty, diament, spinel.

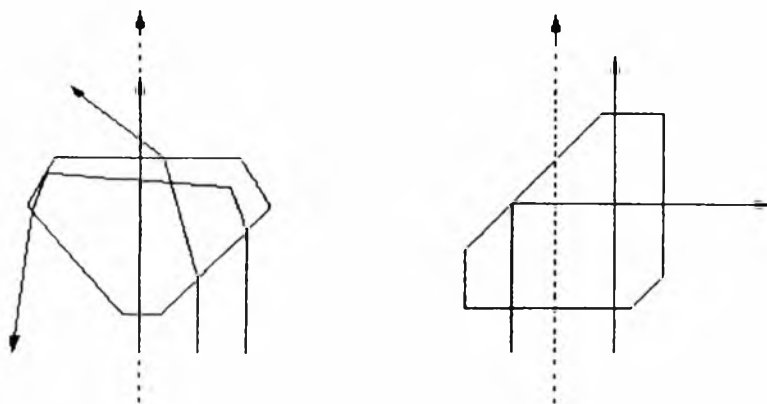
Na zachowanie się obiektu podczas obserwacji polaryskopowych może mieć wpływ jego postać, np.:

- kaboszonu; jeśli oś kaboszonu jest równoległa do osi optycznej kryształu, z którego został wykonany, to zachowuje się on jak lupa i przekształca wiązkę światła równoległego pochodzącą z polaryzatora w wiązkę światła zbieżnego; w rezultacie na wyjściu z analizatora uzyskuje obraz interferencyjny (krzyż izogir i pierścieniowe krzywe izochromatyczne — rys. 24; por. też rozdz. 22.4);



Rys. 24. Kaboszon pod polaryskopem (zauważ krzyż izogir i krzywe izochromatyczne w obrazie interferencyjnym)

- szlifów fasetkowych; obiekty opatrywane są tego typu szlifem, by wysyłały maksimum światła w stronę obserwatora; na ich ściankach zachodzą zjawiska załamania i odbicia, które mogą znacząco utrudnić wykonanie badania polaryskopowego (rys. 25); chcąc wyeliminować lub znacząco ograniczyć te efekty, badany obiekt zanurza się w cieczy immersyjnej o bliskim mu współczynniku refrakcji.



Rys. 25. Obiekt fasetkowy pod polaryskopem

(linia przerywana — oś optyczna polaryskopu, strzałki — bieg promieni światła w kryształach z nałożonym szlifem fasetkowym)

Pleochroizm ocenia się za pomocą polaryskopu po usunięciu analizatora z biegu promieni świetlnych. Dokonuje się tego przez obrót stolikiem polaryskopu (polaryzatorem) względem umieszczonego

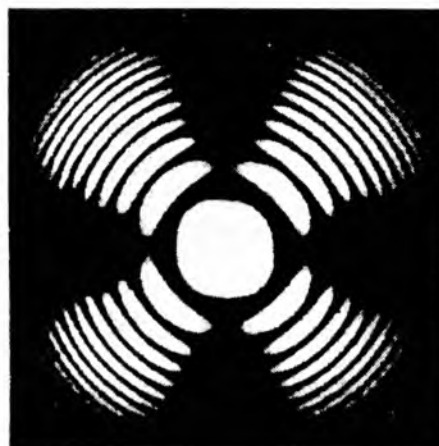
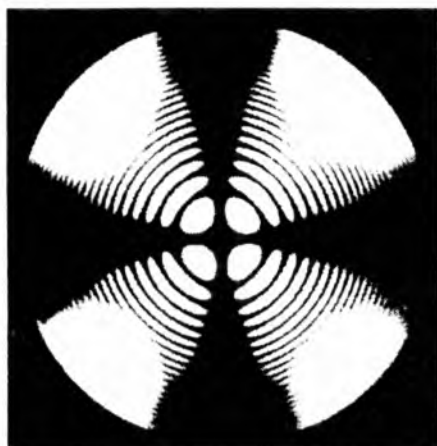
ponad nim obiektem. Jeśli po rotacji o co najmniej 90° obiekt zmieni barwę lub jej odcień, tzn. że jest on pleochroiczny. Podczas badania zaleca się obserwację obiektu w różnych położeniach celem odnalezienia w kryształach kierunków pokrywających się z kierunkami największej anizotropii absorpcji.

Za pomocą polaryskopu skutecznie odróżnia się kryształy izotropowe od kryształów jednoosiowych optycznie, znajdujących się w położeniu osi optyczną równoległe do osi optycznej polaryskopu. Dokonuje się tego przez zwyczajną zmianę ich położenia względem osi optycznej polaryskopu. Po zmianie położenia obiekty anizotropowe zachowują się anizotropowo, podczas gdy obiekty izotropowe nie zmieniają się. Nie zawsze jest to jednak możliwe choćby z powodu oprawy obiektu. W takich sytuacjach można się posłużyć konoskopem, czyli obserwacją z wykorzystaniem wiązki światła zbieżnego. Wytworzenie w polaryskopie takich warunków obserwacyjnych umożliwia zastosowanie soczewki skupiającej, która jest wprowadzana pomiędzy badany obiekt i analizator. W standardowo wyposażonym polaryskopie rolę soczewki skupiającej odgrywa szklana sfera (tzw. sfera interferencyjna) wprowadzana w bieg strumienia światła spolaryzowanego za pomocą poręcznego uchwytu. Każda figura interferencyjna zarówno kryształu jednoosiowego, jak i dwuosiowego optycznie składa się z:

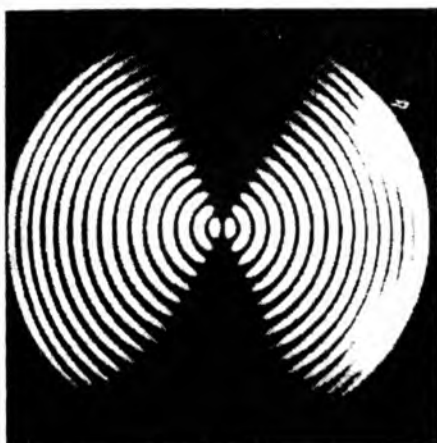
- pasów wygaszeń, czyli tzw. izogir, będących miejscem geometrycznym punktów odpowiadających promieniom, mającym kierunki drgań zgodne z przekrojami głównymi skrzyżowanych polaroidów,
- krzywych izochromatycznych, czyli koncentrycznych pierścieni barwnych, będących miejscem geometrycznym punktów odpowiadających promieniom przenikającym przez kryształ i wykazujących jednakową różnicę dróg.

Kryształy jednoosiowe optycznie, ustawione osi optyczną równoległe do osi optycznej polaryskopu, dają obraz interferencyjny składający się z krzyża wygaszeń (krzyża izogir) i koncentrycznie rozmieszczonych, barwnych pierścieni interferencyjnych (krzywych izochromatycznych). W polu widzenia mieści się tym więcej pierścieni interferencyjnych (krzywych izochromatycznych), im większa jest dwójłomność badanego kryształu (rys. 26).

Tym samym sposobem można się posłużyć, by odróżnić kryształy jednoosiowe od dwuosiowych optycznie. Kryształy dwuosiowe optycznie mają odmienne figury interferencyjne, a ich wygląd zależy od położenia osi optycznych obiektu względem osi optycznej polaryskopu. Najbardziej charakterystyczne obrazy interferencyjne dają kryształy dwuosiowe ustawione jedną z osi optycznych lub pierwszą dwusieczną kąta osi optycznych równoległe do osi optycznej polaryskopu (rys. 27).



Rys. 26. Figury interferencyjne kryształu anizotropowego, jednoosiowego optycznie w przekroju prostopadłym do osi optycznej
a — kryształ nieczynny optycznie, b — kryształ czynny optycznie (tzw. efekt oka)



1



2



3

Rys. 27. Figury interferencyjne kryształu anizotropowego, dwuosiowego optycznie w przekroju prostopadłym
1 — do jednej z osi optycznych, 2 — do pierwszej dwusiecznej (w położeniu 45° płaszczyzną osi optycznych względem płaszczyzny polaryzacji polaryzatora), 3 — do pierwszej dwusiecznej (w położeniu równoległym płaszczyzną osi optycznych względem płaszczyzny polaryzacji polaryzatora)

Znacznie bardziej kłopotliwe diagnostycznie są obrazy interferencyjne kryształów ustawionych drugą dwusieczną kąta osi optycznych równoległe do osi optycznej polaryskopu lub płaszczyzną osi optycznych prostopadle względem osi optycznej polaryskopu, szczególnie gdy kąt osi optycznych kryształu jest niewielki. Uzyskane w takich położeniach obrazy interferencyjne są mało skuteczne diagnostycznie z powodu niejednoznaczności.

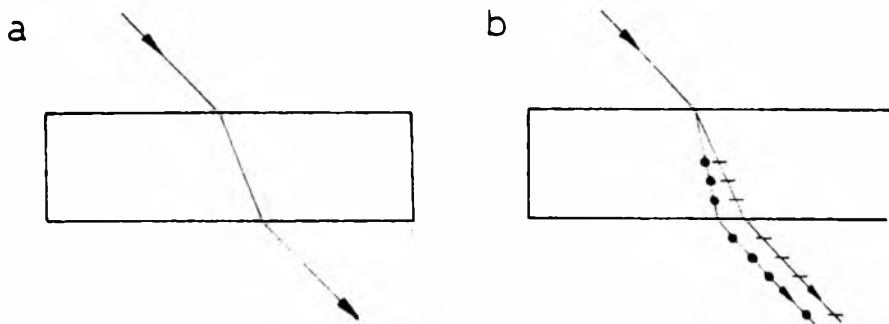
6. Podwójne załamanie światła

Zjawisko podwójnego załamania światła zostało odkryte przez E. Bartholinusa (1625—1698) w 1669 roku, a jego teorię opracował znacznie później A.J. Fresnel (1788—1827).

Podwójne załamanie światła polega na jednoczesnym załamaniu i podziale wiązki światła przechodzącej przez granicę ośrodka anizotropowego optycznie na dwie wiązki składowe. Anizotropia optyczna jest cechą charakterystyczną ośrodka, polegającą na tym, że w różnych kierunkach wykazuje on różne właściwości optyczne. W kryształach owa cecha jest spowodowana strukturą wewnętrzną, gdyż węzły sieci krystalicznej stanowią w tych ciałach oscylatory anizotropowe o niejednakowej częstotliwości drgań własnych w różnych kierunkach, powodując zależność prędkości światła w ośrodku anizotropowym od kierunku jego rozchodzenia się oraz od kierunku polaryzacji. Ciała optycznie izotropowe mogą się stać dwójłomnymi (anizotropowymi — tzw. dwójłomność wymuszona) wskutek działania czynników zewnętrznych, wytwarzających w nich anizotropię optyczną, np. w wyniku mechanicznego odkształcenia, oddziaływania pola elektrycznego lub pola magnetycznego. Z podwójnym załamaniem światła w kryształach zawsze wiąże się polaryzacja powstałych wiązek składowych światła, a ich płaszczyzny polaryzacji są względem siebie prostopadłe. Jednakże nie wszystkie kryształy są anizotropowe optycznie. Część z nich ma właściwości ciał izotropowych optycznie. Pod tym względem zachowują się tak samo jak bezpostaciowe ciała stałe (np. szkła, żele, żywice), ciekłe (np. woda, gliceryna) i gazowe (np. powietrze).

Kryształy izotropowe oraz bezpostaciowe substancje mineralne załamują światło pojedynczo (rys. 28), spełniając prawo Snelliusa. Współczynnik refrakcji większości minerałów i bezpostaciowych substancji mineralnych mieści się w przedziale 1,40—1,85 i jest ich indywidualną cechą o dużym znaczeniu diagnostycznym.

W kryształach anizotropowych optycznie zachodzi podwójne załamanie światła z jednoczesną polaryzacją powstałych wiązek składowych (rys. 28).



Rys. 28. Załamanie światła

a — w kryształach izotropowych, tzw. pojedyncze, b — w kryształach anizotropowych, tzw. podwójne

Wiązka światła w takich kryształach rozdziela się na dwie wiązki odchylone niejednakowo od kierunku wiązki padającej i w ogólnym przypadku leżące w innej płaszczyźnie niż wiązka padająca i normalna powierzchni granicznej kryształu.

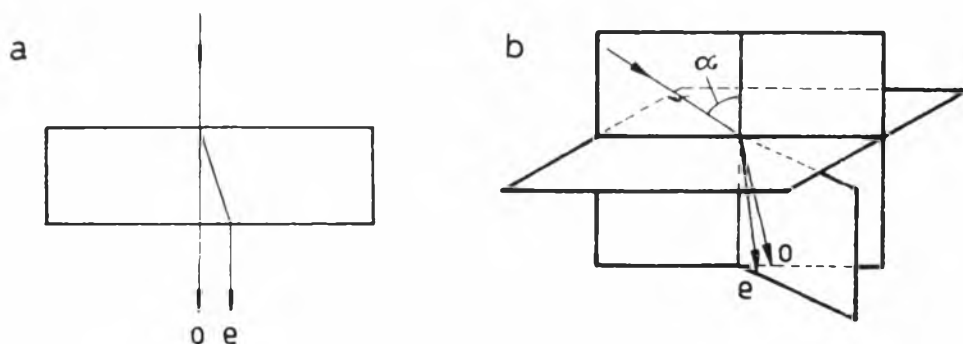
Jeśli promień światła jest skierowany prostopadłe do powierzchni granicznej płytki płaskorównoległej wyciętej z kryształu anizotropowego, to może się zdarzyć, że:

- Promień światła padającego rozdzieli się na dwa, z których jeden będzie miał kierunek promienia padającego, a drugi ulegnie odchyleniu. Po wyjściu z kryształu oba promienie są do siebie równoległe i mają kierunek promienia padającego (rys. 29a). Promień przechodzący przez kryształ bez załamania nazywa się promieniem zwyczajnym, oznaczanym symbolem *o* (*radius ordinarius*). Promień ten podlega prawu Snelliusa. Promień odchylony od pierwotnego kierunku nazywa się promieniem nadzwyczajnym, oznaczanym symbolem *e* (*radius extraordinarius*). Promień nadzwyczajny nie podporządkowuje się prawu Snelliusa. Dokonując rotacji płytkę płaskorównoległą dookoła normalnej promień zwyczajny nie zmieni swego położenia, natomiast promień nadzwyczajny zakresli krąg. Promień nadzwyczajny zawsze znajduje się w tzw. przekroju głównym przeświecieranego kryształu, czyli w płaszczyźnie zawierającej promień padający i oś krystalograficzną *Z*. Przez obrót płytkę krystaliczną zatem dokonujemy rotacji przekrojem głównym kryształu i zawartym w nim promieniem nadzwyczajnym.

Jeśli promień światła jest skierowany na płytkę płaskorównoległą ukośnie (rys. 29b), to:

- Promień światła padającego rozdzieli się na dwa: promień zwyczajny i promień nadzwyczajny, przy czym promień zwyczajny będzie leżał w płaszczyźnie padania, a promień nadzwyczajny w płaszczyźnie przekroju głównego kryształu. Przez rotację płytki

płaskorównoległej można doprowadzić do zgodności płaszczyzny padania z płaszczyzną przekroju głównego. Promień zwyczajny i nadzwyczajny znajdują się wtedy w jednej płaszczyźnie, tj. w płaszczyźnie padania promienia skierowanego ukośnie. Promień światła biegnący zgodnie z kierunkiem osi krystalograficznej Z w kryształach nie ulega podwójnemu załamaniu i polaryzacji, a współczynnik refrakcji dla tego kierunku jest równy współczynnikowi refrakcji promienia zwyczajnego. Kierunek ten nazwano osią optyczną. Zgodnie z kierunkiem osi optycznej promień zwyczajny i nadzwyczajny zlewają się w jeden i dlatego ten kierunek często określa się jako „oś izotropii” lub „kierunek izotropii”.

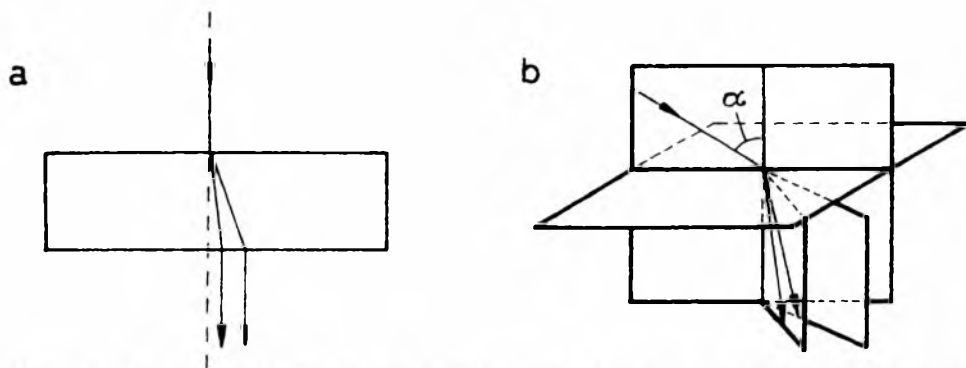


Rys. 29. Podwójne załamanie światła w kryształach anizotropowych, jednoosiowych optycznie

a — prostopadłe padanie promienia świetlnego, b — ukośne padanie promienia świetlnego; o — promień zwyczajny, e — promień nadzwyczajny, α — kąt padania promienia światła

W omawianych kryształach prędkość promienia zwyczajnego, a zatem i wartość jego współczynnika refrakcji, oznaczana symbolem n_o , jest stała i niezależna od kierunku, natomiast prędkość promienia nadzwyczajnego, a tym samym wartość jego współczynnika refrakcji, oznaczana symbolem n_e , jest zmienna i zależna od kierunku. Największa różnica wartości współczynników refrakcji promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego występuje w kierunku padania światła prostopadłym do osi optycznej kryształu („osi izotropii”). Brakiem różnicy charakteryzuje się kierunek padania światła zgodny z osią optyczną kryształu.

Jak już wspomniano, przejściu światła przez kryształ anizotropowy towarzyszy jego polaryzacja. Drgania promienia nadzwyczajnego odbywają się zawsze w płaszczyźnie przekroju głównego, a drgania promienia zwyczajnego w płaszczyźnie doń prostopadłej. W przypadku gdy światło biegnie zgodnie z osią optyczną, nie ulega ono podwójnemu załamaniu i nie zostaje przez kryształ spolaryzowane, gdyż kierunek ten zawiera nieskończenie wiele przekrojów głównych.



Rys. 30. Podwójne załamanie światła w kryształach anizotropowych, dwuosiowych optycznie
a — prostopadle padanie promienia świetlnego, b — ukośne padanie promienia świetlnego;
 α — kąt padania promienia światła

Jeśli promień światła jest skierowany prostopadle do powierzchni granicznej płytki płaskorównoległej wyciętej z kryształu anizotropowego dwuosiowego, to może się zdarzyć, że promień światła padającego rozdzieli się na dwie składowe, na ogół odchylone od kierunku wiązki padającej (rys. 30b). Po opuszczeniu kryształu oba promienie będą do siebie równoległe i będą miały kierunek wiązki padającej. W kryształach tego typu nie można wyróżnić promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego, gdyż obydwa promienie nie stosują się do prawa Snelliusa i zachowują się jak promienie nadzwyczajne. Ich prędkość, a tym samym wartość ich współczynników refrakcji zależy od kierunku drogi promienia. Obie wiązki powstałe w wyniku podwójnego załamania są spolaryzowane w płaszczyznach względem siebie prostopadłych. W tych kryształach występują dwa symetrycznie położone „kierunki izotropii”, w których promienie powstałe w efekcie podwójnego załamania mają tę samą prędkość, a więc równe współczynniki refrakcji. Kierunki te noszą nazwę osi optycznych. Różni je niższa symetria optyczna w porównaniu z kierunkiem osi optycznej kryształów jednoosiowych wytwarzających promień zwyczajny i nadzwyczajny. W kryształach wytwarzających dwa promienie nadzwyczajne światło biegnąc w kierunku jednej osi optycznej, rozpada się po wyjściu z kryształu na nieskończenie wiele promieni tworzących pobocnicę stożka (tzw. refrakcja stożkowa).

7. Podział kryształów na grupy optyczne

Ze względu na właściwości optyczne kryształy dzieli się na (por. schemat 1):

- Kryształy optycznie izotropowe, które charakteryzuje stała, niezależna od kierunku, prędkość rozchodzenia się światła, a tym samym stała, niezależna od kierunku, wartość współczynnika refrakcji. Tak wysoką symetrią optyczną charakteryzują się kryształy z układu regularnego. Izotropowe optycznie są też ciała bezpostaciowe (amorficzne), np. szkło wulkaniczne, opal, kolofan.
- Kryształy optycznie anizotropowe, które charakteryzuje zmienna, zależna od kierunku, prędkość rozchodzenia się światła, a tym samym zmienna zależna od kierunku wartość współczynników refrakcji. Kryształy te podwójnie załamują światło, a każdy z obu powstałych promieni jest spolaryzowany w płaszczyznach względem siebie prostopadłych. Powstałą symetrię optyczną wykazują wszystkie kryształy nie należące do układu regularnego.

Kryształy anizotropowe dzieli się z kolei na:

- optycznie jednoosiowe, czyli posiadające jeden kierunek osi optycznej i wytwarzające w wyniku podwójnego załamania spolaryzowany promień zwyczajny i nadzwyczajny; w tej grupie mieszczą się wszystkie kryształy trygonalne, tetragonalne i heksagonalne;
- optycznie dwuosiowe, czyli posiadające dwa kierunki osi optycznych i wytwarzające w wyniku podwójnego załamania spolaryzowane promienie zachowujące się jak promień nadzwyczajny kryształów optycznie jednoosiowych; w tej grupie mieszczą się wszystkie kryształy rombów, jednoskośne i trójskośne.

8. Odwzorowanie właściwości optycznych kryształów

Stan optyczny kryształu charakteryzują:

- prędkość promienia światła w różnych kierunkach,
- prędkość czoła fali światła w różnych kierunkach,
- wartość współczynników refrakcji w różnych kierunkach.

W kryształach optycznie izotropowych (należących do układu regularnego) prędkość promienia, prędkość fali i wartość współczynnika refrakcji są niezależne od kierunku. W kryształach optycznie anizotropowych (pozostałe układy krystalograficzne) główne parametry optyczne zależą od kierunku, w jakim przemieszcza się światło przez kryształ.

Stan optyczny kryształu można odwzorować geometrycznie za pomocą powierzchni jedno- i dwupowłokowych lub algebraicznie za pomocą odpowiednich, często zawitych, równań i funkcji. Odwzorowania te odnoszą się do właściwości optycznych kryształów w świetle monochromatycznym. Najchętniej w praktyce mineralogiczno-petrograficznej posługujemy się odwzorowaniami geometrycznymi, szczególnie jednopowłokowymi. W praktyce gemmologicznej przydatne bywają też odwzorowania dwupowłokowe, np. do interpretacji rezultatów pomiarów refraktometrycznych.

8.1. Modele dwupowłokowe

Zależność prędkości promieni od kierunku przedstawia powierzchnia prędkości promieni. W przypadku ciał optycznie izotropowych jest to powierzchnia kuli. Ponieważ w kryształach optycznie izotropowych prędkość promienia jest równa prędkości czoła fali, więc powierzchnią obrazującą tę prędkość w ciałach optycznie izo-

tropowych jest powierzchnia kuli i obie powierzchnie pokrywają się. W kryształach izotropowych kula odwzorowuje także wartość współczynnika refrakcji, gdyż nie zależy on od kierunku (rys. 31). Jeśli przyjmiemy prędkość światła w powietrzu za wartość wzorcową, to prędkość światła w większości kryształów izotropowych będzie mniejsza od prędkości w powietrzu. Zgodnie zatem z zależnością:

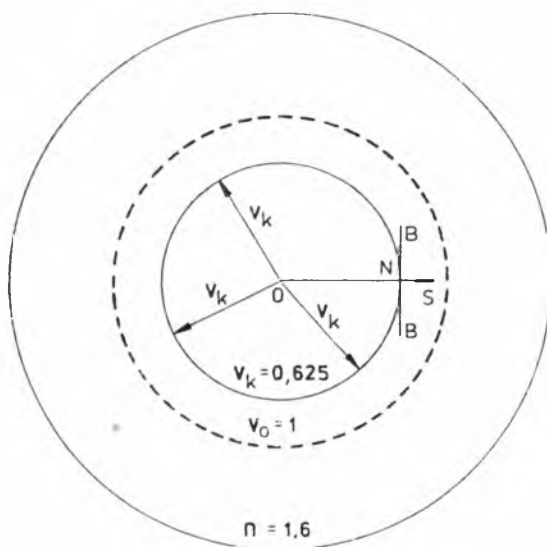
$$n_w = V_p / V_K,$$

gdzie:

- n_w — względny współczynnik refrakcji,
- V_p — prędkość światła w powietrzu,
- V_K — prędkość światła w kryształcie izotropowym,

Rys. 31. Odwzorowanie stanu optycznego kryształu izotropowego

O — źródło fali świetlnej we wnętrzu kryształu, BB — czoło fali, OS — promień świetlny, ON — normalna czoła fali; V_0 — prędkość światła w powietrzu, V_k — prędkość światła w kryształcie izotropowym, n — współczynniki refrakcji kryształu izotropowego ($n = V_0 / V_k$)



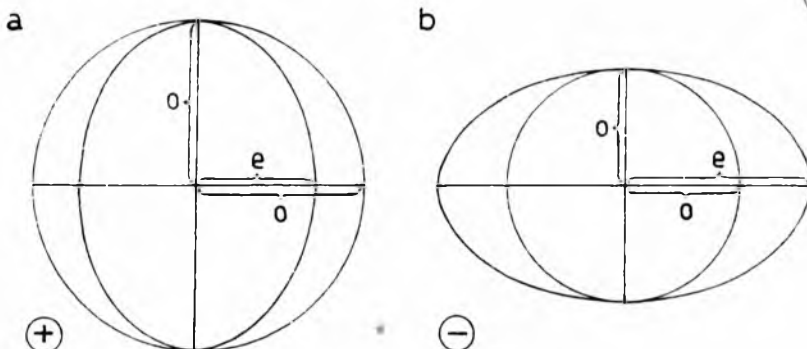
wartość współczynnika refrakcji kryształu izotropowego będzie odwrotnie proporcjonalna do prędkości promienia i prędkości fali. W rezultacie więc, geometrycznie, im większy będzie promień kuli odwzorowującej wartość współczynnika załamania światła w kryształcie izotropowym, tym mniejszy będzie promień kuli odwzorowującej prędkość fali i prędkość promienia. Obie powierzchnie odwzorowania są rozmieszczone współśrodkowo.

Dla kryształów anizotropowych powierzchnia prędkości promieni jest dwupowłokowa, gdyż — z wyjątkiem kierunku osi optycznej — w każdym innym kierunku prędkość obu promieni jest różna.

W kryształach jednoosiowych powłoka obrazująca prędkość promienia zwyczajnego o ma kształt kuli, ponieważ nie zależy od kierunku. Powłoka obrazująca prędkość promienia nadzwyczajnego e jest elipsoidą obrotową, wpisaną lub opisaną na tej kuli (rys. 32). Kierunek łączący punkty styczności obu powłok jest kierunkiem osi

optycznej, który w kryształach jednoosiowych pokrywa się zawsze z kierunkiem osi krystalograficznej Z . Największą różnicę prędkości wykazują promienie biegnące prostopadle do osi optycznej. W zależności od stosunku prędkości promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego wyróżnia się:

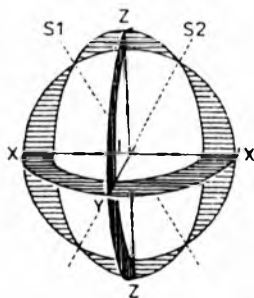
- kryształy jednoosiowe ujemne, gdy $e > o$ (elipsoida obrotowa opisana na kuli),
- kryształy jednoosiowe dodatnie, gdy $e < o$ (elipsoida obrotowa wpisana w kulę).



Rys. 32. Dwupowłokowe odwzorowanie stanu optycznego kryształu anizotropowego jednoosiowego

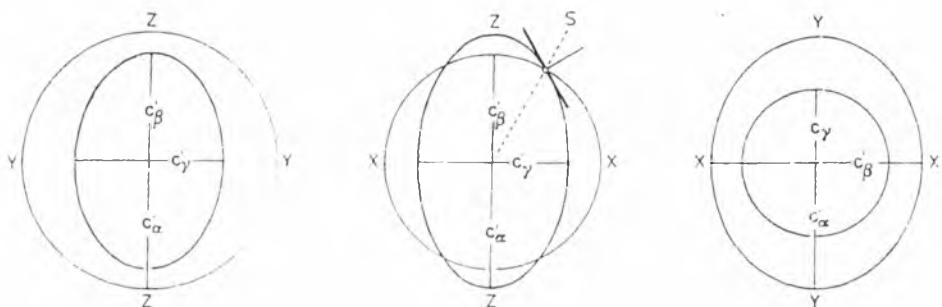
a — dodatniego optycznie, b — ujemnego optycznie; o — promień zwyczajny, e — promień nadzwyczajny

W kryształach dwuosiowych oba promienie mają właściwości promienia nadzwyczajnego kryształów jednoosiowych i prędkość zależną od kierunku ich biegu w kryształach. Powłoki obrazujące prędkość każdego z promieni załamanych w kryształach dwuosiowych optycznie nie są kulą, lecz elipsoidą. Przenikając się wzajemnie, tworzą skomplikowaną i trudną do graficznego przedstawienia bryłę (rys. 33).



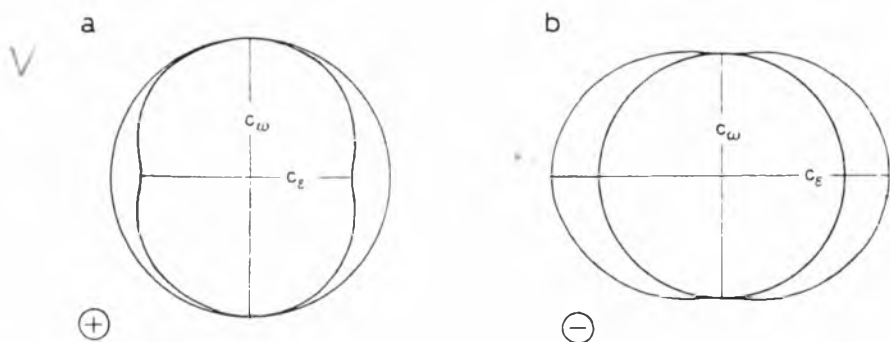
Rys. 33. Dwupowłokowe odwzorowanie stanu optycznego kryształu anizotropowego, dwuosiowego optycznie (przenikające się elipsoidy obrotowe)

X, Y, Z — osie krystalograficzne, $S1, S2$ — osie optyczne



Rys. 34. Przekroje główne dwupowłokowego odwzorowania stanu optycznego kryształu anizotropowego, dwuosowego optycznie
 X, Y, Z — osie krystalograficzne, S — oś optyczna, $c_\alpha, c_\beta, c_\gamma$ — główne kierunki optyczne w kryształach dwuosowych optycznie

W kryształach anizotropowych kierunek promienia nadzwyczajnego i kierunek odpowiadającej mu fali różnią się — inna jest prędkość promienia nadzwyczajnego, a inna prędkość czoła fali należącej do tego promienia. Dlatego w kryształach jednoosiowych powłoka prędkości fali zwyczajnej jest kulą, natomiast prędkości fali nadzwyczajnej mają kształt owaloidy obrotowej (rys. 35).

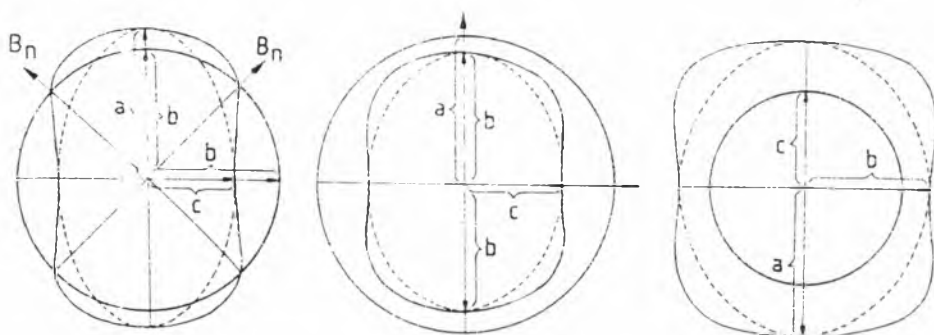


Rys. 35. Odwzorowanie prędkości fali promienia zwyczajnego (c_o) i nadzwyczajnego (c_e) kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie

Z porównania dwupowłokowej powierzchni prędkości promieni z dwupowłokową powierzchnią prędkości fali wynika, że w kierunku osi optycznej i w płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej kryształów jednoosiowych prędkość promieni nie różni się od prędkości czoła fali należącego do tych promieni. Głównymi pólśmiami owaloidy obrotowej kryształów jednoosiowych są wektory o i e . Ze stosunków prędkości fal da się wyróżnić:

- kryształy jednoosiowe ujemne, gdy owaloida obrotowa jest opisana na kuli ($e > o$),
- kryształy jednoosiowe dodatnie, gdy owaloida obrotowa jest wpisana w kulę ($e < o$).

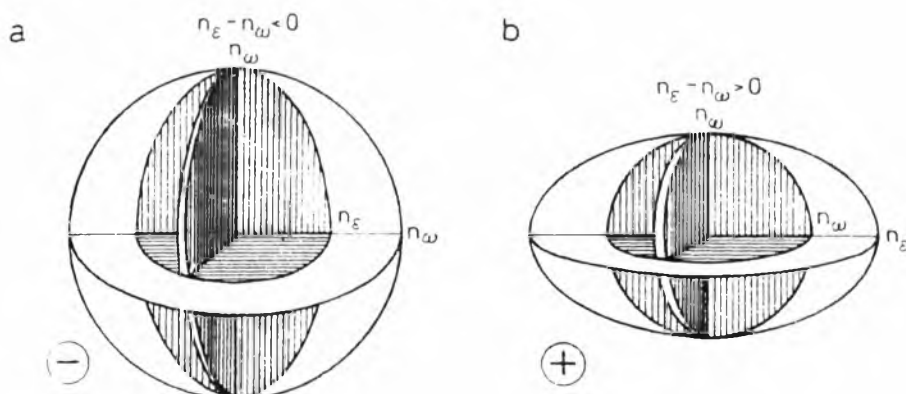
W kryształach dwuosiowych obie powłoki obrazujące prędkość czoła fal, należących do powstałych w wyniku podwójnego załamania promieni, mają kształt owaloid obrotowych, który jest trudny do przedstawienia graficznego (rys. 36).



Rys. 36. Odzworowanie prędkości fali promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania światła w kryształach anizotropowych, dwuosiowych optycznie
 B_n — binormalne, a, b, c — prędkości czoła fal głównych kierunków optycznych kryształu anizotropowego, dwuosiowego optycznie

W kryształach anizotropowych współczynniki refrakcji odnoszą się do czoła fal wytworzonych podwójnym załamaniem i są odwrotnie proporcjonalne do ich prędkości.

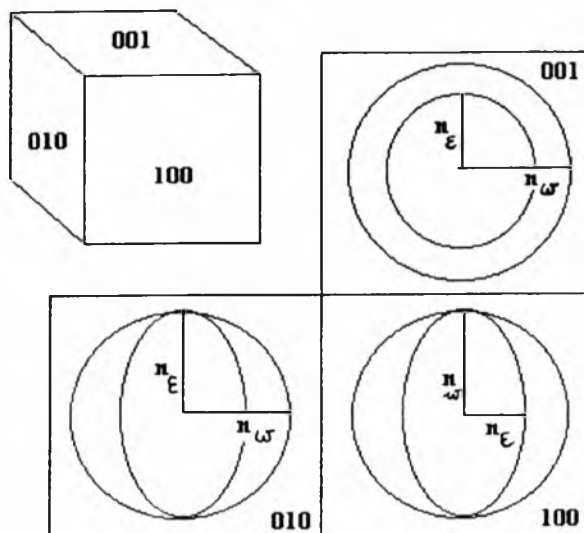
W kryształach jednoosiowych obrazem graficznym wartości współczynnika refrakcji fali zwyczajnej jest kula, a fali nadzwyczajnej — elipsoida obrotowa (rys. 37). Promień kuli wyraża wartość współczynnika refrakcji fali zwyczajnej (n_ω), natomiast zmienność współczynnika załamania fali nadzwyczajnej (n_ϵ) — elipsoida obrotowa, której półosiami są wektory n_ω i n_ϵ . Ośią obrotu tej elipsoidy jest



Rys. 37. Dwupowłokowe odzworowanie wartości współczynników refrakcji kryształów jednoosiowych optycznie

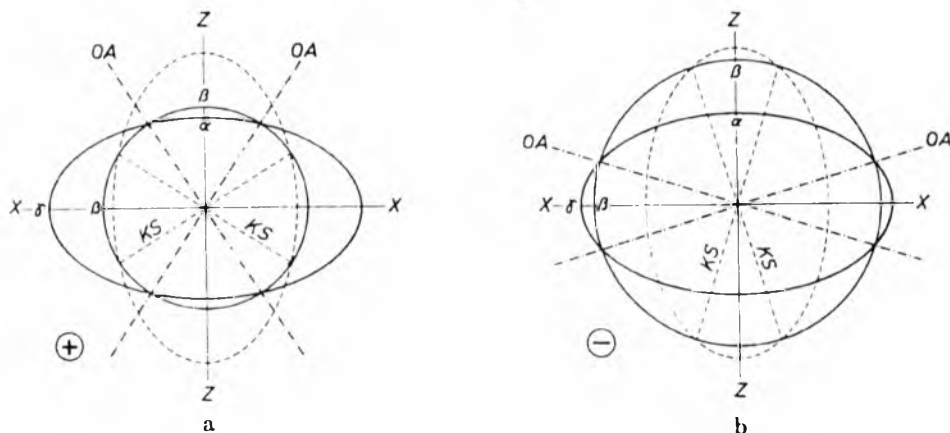
a — ujemnych, b — dodatnich; n_ϵ — współczynnik refrakcji promienia nadzwyczajnego, n_ω — współczynnik refrakcji promienia zwyczajnego

wektor n_ω . Punkty styczności kuli z elipsoidą obrotową wyznaczają kierunek osi optycznej, który w kryształach jednoosiowych jest jednocześnie kierunkiem osi krystalograficznej Z .



Rys. 38. Intersekcja dwupowłokowego odwzorowania wartości współczynników refrakcji kryształu jednoosiowego optycznie ujemnego ze ścianami prostopadłościanu elementarnego

n_ϵ — współczynnik refrakcji promienia nadzwyczajnego,
 n_ω — współczynnik refrakcji promienia zwyczajnego



Rys. 39. Dwupowłokowe odwzorowanie wartości współczynników refrakcji kryształów dwuosiowych optycznie

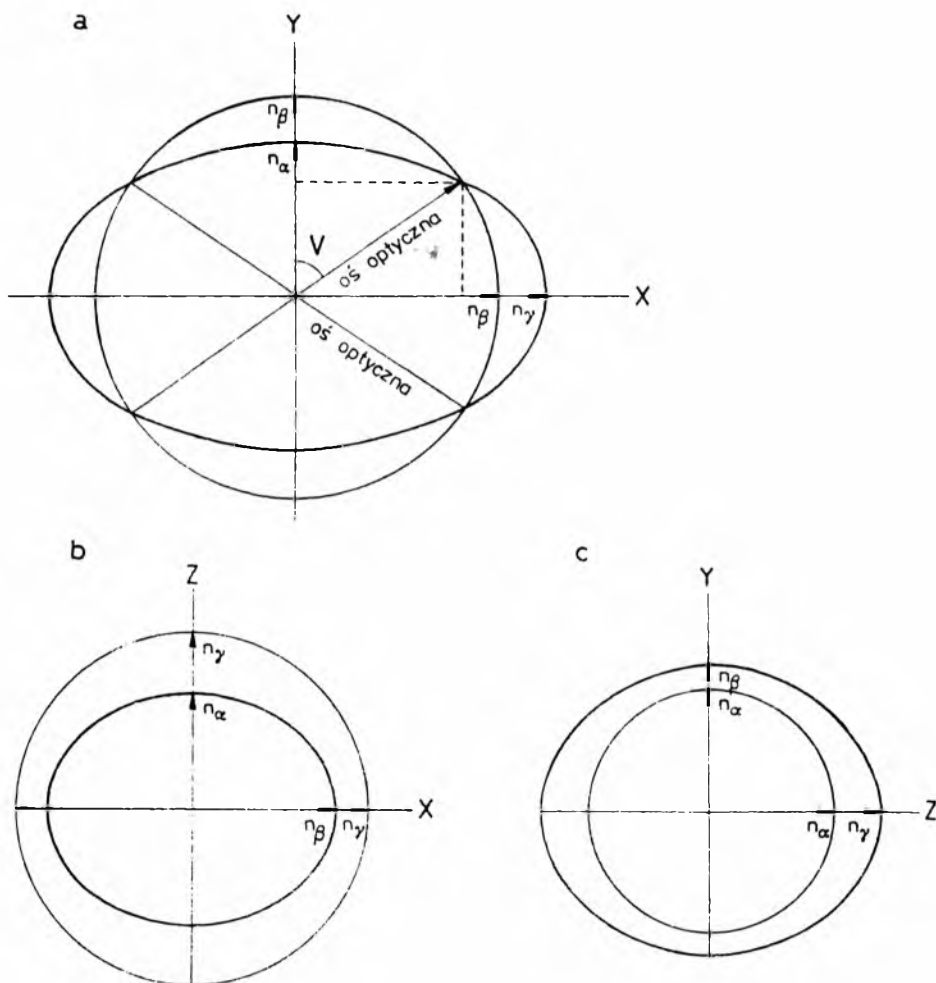
a — dodatnich, b — ujemnych; X, Z — osie krystalograficzne, OA — oś optyczna, α, β, γ — główne kierunki optyczne kryształu dwuosiowego optycznie, KS — przekrój kołowy

Gdy w kryształach jednoosiowych:

$n_\epsilon < n_\omega$, czyli $n_\epsilon - n_\omega < 0$ — elipsoida jest wpisana w kulę, a znak optyczny kryształu jest ujemny,

$n_e > n_o$, czyli $n_e - n_o > 0$ — elipsoida jest opisana na kuli, a znak optyczny kryształu jest dodatni.

Praktyczna przydatność dwupowłokowego odwzorowania wartości współczynników refrakcji kryształów jednoosiowych optycznie sprowadza się do posłużenia się płaszczyznami intersekcji owych powłok z geometrycznie zdefiniowanymi płaszczyznami kryształu, np. ścianami. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu prostopadłościan o wskaźnikach ścian 001, 010 i 100 (rys. 38). Niezbędne minimum informacji o charakterze optycznym kryształu dostarcza już wynik intersekcji powłok z jedną ze ścian równoległych do osi krystalograficznej Z, czyli osi optycznej kryształu.

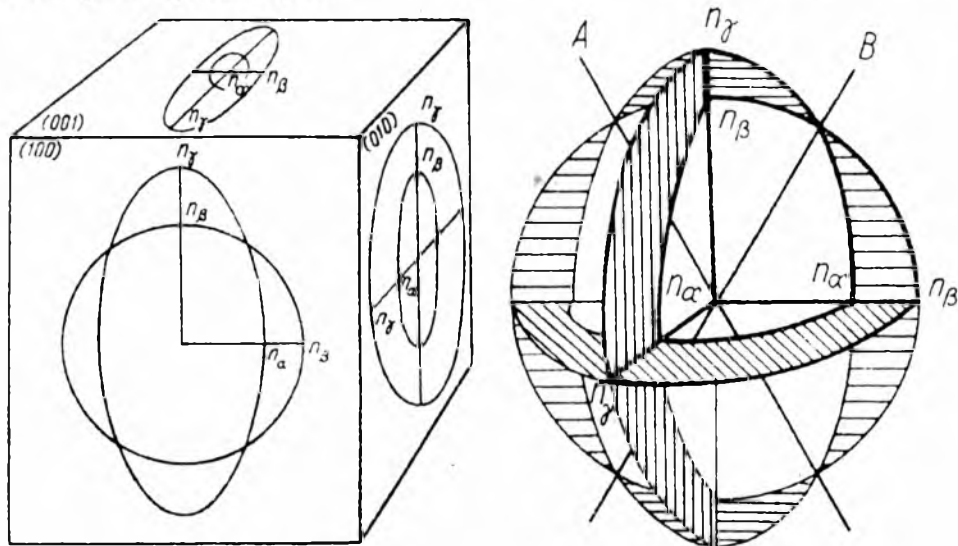


Rys. 40. Wybrane przekroje główne dwupowłokowego odwzorowania wartości współczynników refrakcji kryształu anizotropowego, dwuosiowego optycznie X, Y, Z — osie krystalograficzne, n_α , n_β , n_γ — współczynniki refrakcji głównych kierunków optycznych kryształu dwuosiowego optycznie, V — połowa kąta osi optycznych

W kryształach dwuosiowych żadna z powłok współczynnikowych nie jest kulą. Odwzorowanie tworzą wzajemnie przenikające się elipsoidy obrotowe, których punkty przecięcia wytyczają dwa symetrycznie położone kierunki osi optycznych (binormalne, rys. 39).

Odwzorowanie właściwości optycznych kryształów z zastosowaniem powierzchni dwupowłokowych daje pełną informację o wartości współczynników refrakcji, prędkości promieni, prędkości fal i dwójłomności dla dowolnie wybranego kierunku w kryształach. Chcąc je wykorzystać, najdogodniej jest posługiwać się przekrojami (rys. 40).

Praktyczna przydatność dwupowłokowego odwzorowania wartości współczynników refrakcji kryształów dwuosiowych optycznie sprowadza się do posłużenia się płaszczyznami intersekcji owych powłok z geometrycznie zdefiniowanymi płaszczyznami kryształu, np. ścianami. Najczęściej używa się prostopadłościanu o wskaźnikach ścian 001, 010 i 100 (rys. 41). Poprawna interpretacja pomiarów refraktometrycznych wymaga posłużenia się co najmniej dwoma wzajemnie prostopadłymi ścianami, najlepiej prostopadłymi do głównych kierunków optycznych badanego kryształu, np. n_y , n_a lub jego osi krytalograficznych.



Rys. 41. Intersekcja dwupowłokowego odwzorowania wartości współczynników refrakcji kryształu dwuosiowego optycznie dodatniego ze ścianami prostopadłościanu elementarnego

A, B — osie optyczne, n_α , n_β , n_γ — współczynniki refrakcji głównych kierunków optycznych kryształu dwuosiowego optycznie dodatniego, (001) — ściana kryształu prostopadła do osi krytalograficznej Z, (010) — ściana kryształu prostopadła do osi krytalograficznej Y, (100) — ściana kryształu prostopadła do osi krytalograficznej X

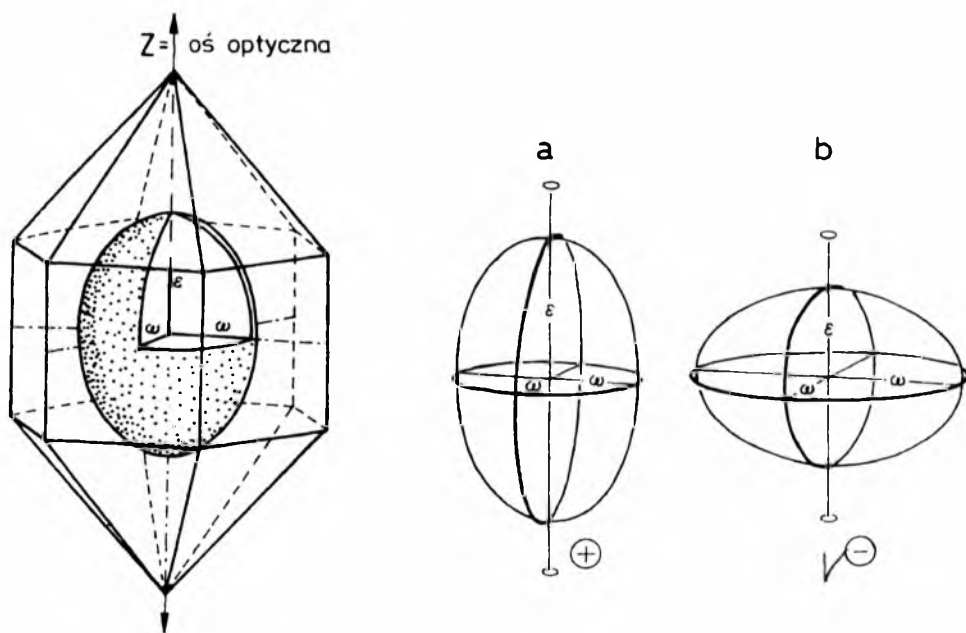
8.2. Modele jednopowłokowe

Znacznie prostszym geometrycznie sposobem wyobrażenia stanu optycznego kryształu jest wykorzystanie powierzchni jednopowłokowej. Odpowiednikami omówionych wcześniej powierzchni dwupowłokowych są:

- indykatrysa, czyli elipsoida współczynnikowa,
- elipsoida Fresnela, czyli elipsoida prędkości promieni,
- owaloida prędkości fal.

W praktyce mineralogiczno-gemmologiczno-petrograficznej szczególne znaczenie ma indykatrysa, czyli jednopowłokowa powierzchnia współczynników refrakcji, która jest albo elipsoidą obrotową (kryształy jednoosiowe), albo elipsoidą trójosiową (kryształy dwuosiowe).

Półosiami elipsoidy obrotowej są wektory n_e i n_o (rys. 42). Zgodnie z osią obrotu elipsoidy leży wektor n_e . Wektor n_o zaś znajduje się w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu w tzw. przekroju kołowym elipsoidy obrotowej. Warto przy tym zaznaczyć, że wszystkie pozostałe przekroje elipsoidy obrotowej są przekrojami eliptycznymi.

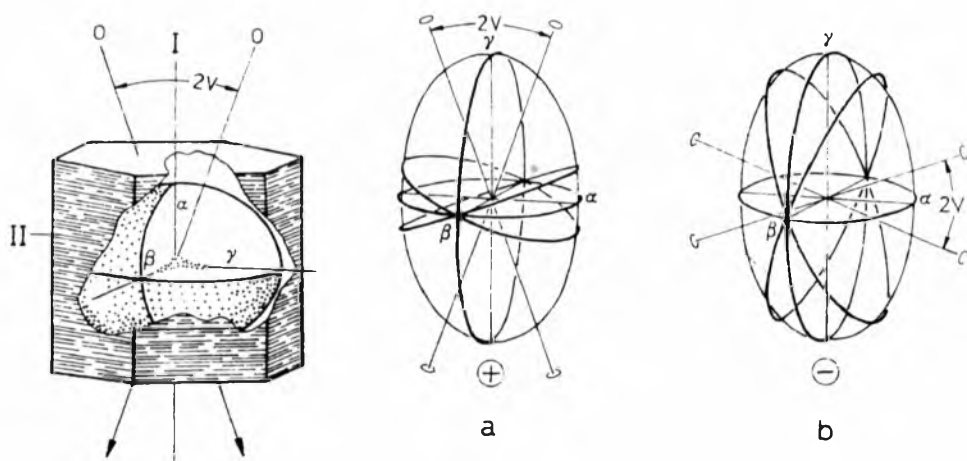


Rys. 42. Indykatrysa kryształu anizotropowego, jednoosiowego optycznie dodatniego (a) i ujemnego (b) oraz jej położenie w kryształcie jednoosiowym optycznie na przykładzie heksagonalnego kwarcu (schemat pierwszy z lewej); ϵ , ω — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego, o — oś optyczna i prostopadły do niej przekrój kołowy indykatrysy

Przekroje eliptyczne zawierające oś optyczną są zwane przekrojami głównymi elipsoidy. Jest ich nieskończenie wiele. W kryształach jednoosiowych dodatnich ($n_e > n_o$) elipsoida obrotowa jest wydłużona biegunowo. Zgodnie z wydłużeniem elipsoidy przebiega oś optyczna kryształu, która zlewa się z osią krystalograficzną Z . W kryształach jednoosiowych ujemnych ($n_e < n_o$) elipsoida obrotowa jest spłaszczona biegunowo. Zgodnie z wektorem optycznym n_e przebiega oś optyczna kryształu jednoosiowego ujemnego i oś krystalograficzna Z . Drgania spolaryzowanego promienia nadzwyczajnego zachodzą w kryształach jednoosiowych zawsze w płaszczyźnie przekroju głównego, natomiast drgania spolaryzowanego promienia zwyczajnego są do tej płaszczyzny prostopadłe.

Półosie elipsoidy trójosiowej (w kryształach dwuosiowych) stanowią prostopadłe do siebie wektory optyczne (rys. 43):

- n_γ — wyrażający największą możliwą wartość współczynnika refrakcji w kryształach dwuosiowych,
- n_α — wyrażający najmniejszą możliwą wartość współczynnika refrakcji w kryształach dwuosiowych,
- n_β — wyrażający wartość pośrednią współczynnika refrakcji w kryształach dwuosiowych.



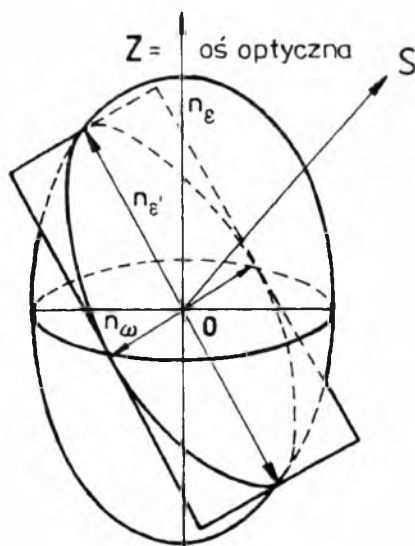
Rys. 43. Indykatrysa kryształu anizotropowego, dwuosiowego optycznie dodatniego (a) i ujemnego (b) oraz jej położenie w kryształach dwuosiowych optycznie ujemnym, na przykładzie muskowitu (schemat pierwszy z lewej)

α, β, γ — współczynniki refrakcji promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania światła w kryształach, o — osie optyczne i prostopadłe do nich płaszczyzny przekrojów kołowych indykatrixy, $2V$ — kąt osi optycznych; I — pierwsza dwusieczna, II — druga dwusieczna

W elipsoidzie trójosiowej występują dwa symetrycznie położone przekroje kołowe, których promień ma wartość n_β . Normalne tych przekrojów wyznaczają położenie osi optycznych w kryształach dwuosiowych. Osie optyczne znajdują się w płaszczyźnie zawierającej wektory n_α i n_γ , nazywanej płaszczyzną osi optycznych. Wektor n_β

jest prostopadły do płaszczyzny osi optycznych i nosi nazwę normalnej optycznej. Wektory n_a i n_y są dwusiecznymi kątów utworzonych przez osie optyczne. Mianem pierwszej dwusiecznej określa się ten wektor optyczny, który znajduje się w kącie ostrym między osiami optycznymi, natomiast drugą dwusieczną jest ten wektor optyczny, który występuje w kącie rozwartym między osiami optycznymi. W kryształach dwuosiowych dodatnich pierwszą dwusieczną jest wektor n_y , z kolei w kryształach dwuosiowych ujemnych pierwszą dwusieczną jest wektor n_a . Kąt między osiami optycznymi oznacza się symbolem $2V$. Jeśli kąt zawiera wektor n_y , to oznacza się go symbolem $2V_y$. Jeśli kąt zawiera wektor n_a , to oznacza się go symbolem $2V_a$. Jeśli kąt między osiami optycznymi będzie równy 0° , to kryształ taki przekształca się w jednoosiowy optycznie, a jego obrazem geometrycznym będzie elipsoida obrotowa. Jeśli kąt między osiami optycznymi będzie prosty ($2V = 90^\circ$), to nie jest możliwe wyróżnienie pierwszej i drugiej dwusiecznej. Kryształ taki nazywa się neutralnym (dodatnio-ujemnym).

Indykatorysa pozwala na wyznaczenie dla każdego kierunku fali świetlnej płaszczyzn drgań promieni, powstałych wskutek podwójnego załamania i ich polaryzacji oraz określenie wartości współczynników załamania światła związanych z tymi kierunkami. Aby je wyznaczyć, konieczne jest zastosowanie tzw. konstrukcji Fresnela (rys. 44). Przecinając indykatorysę płaszczyzną prostopadłą do kierunku padania światła (płaszczyznę tę można korelować z płaszczyzną preparatu mikroskopowego), otrzymujemy elipsę, której półosie są miarą współczynników refrakcji, a ich położenie wyznacza jednocześnie płaszczyzny drgań promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania i polaryzacji. Płaszczyzny te są wzajemnie prostopadłe.

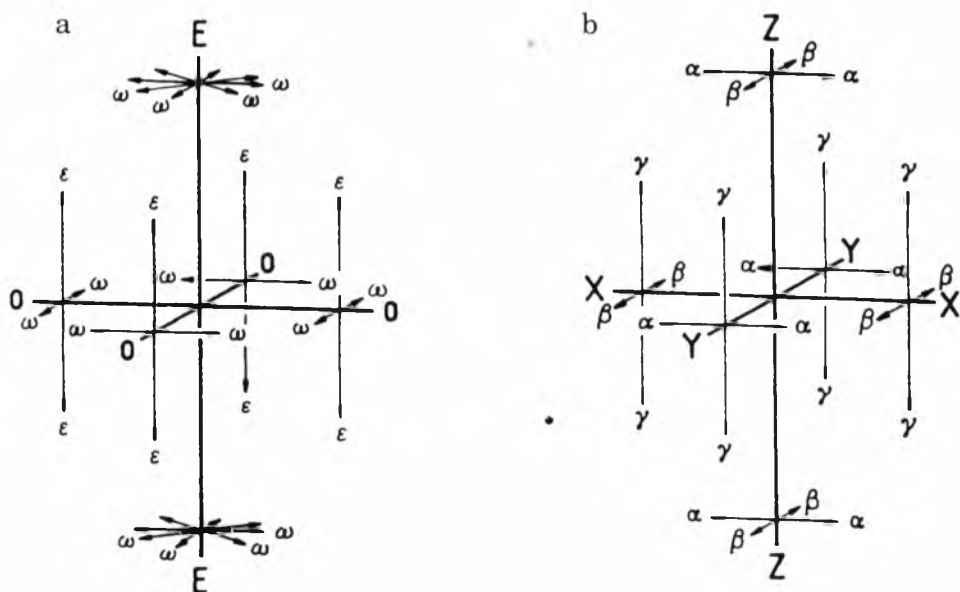


Rys. 44. Konstrukcja Fresnela

OS — kierunek padania światła, Z — oś kryystalograficzna, n_e , n_o — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego, n_x , n_y — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego dla płaszczyzny prostopadłej względem kierunku padania światła

Bezwzględną różnicę współczynników refrakcji określa się mianem dwójłomności i oznacza symbolem Δ . W kryształach jednoosiowych bezwzględna wartość dwójłomności jest zawsze największa w kierunku prostopadłym do osi optycznej. Światło przechodzące w kierunku osi optycznej nie ulega podwójnemu załamaniu, gdyż dwójłomność dla tego kierunku równa się 0. Wartość współczynnika refrakcji fali nadzwyczajnej biegnącej w kryształcie jednoosiowym ukośnie do osi optycznej wynosi n_e' , dlatego dwójłomność dla kierunków ukośnych wynosi $n_e' - n_o = \Delta'$. Wartość dwójłomności dla kierunków ukośnych w stosunku do osi optycznej będzie się zawsze zawierała między 0 i bezwzględną maksymalną wartością dwójłomności. Wartości n_e i Δ dla poszczególnych minerałów, jakie podaje się w podręcznikach, odnoszą się do ich maksymalnych wartości w mineralu.

W kryształach dwuosiowych bezwzględna wartość dwójłomności jest zawsze największa dla światła biegnącego prostopadle do płaszczyzny osi optycznych, czyli zgodnie z kierunkiem normalnej optycznej (wektora n_β) i wynosi $n_\gamma - n_\alpha = \Delta$. Światło biegnące zgodnie z kierunkiem osi optycznej nie ulega podwójnemu załamaniu. W tych kierunkach występuje tylko refrakcja stożkowa. Jeśli światło biegnie w kryształcie dwuosiowym zgodnie z kierunkiem n_γ , to kierunki drgań oraz wartości współczynników załamania światła będzie wyznaczać położenie półosi n_α i n_β elipsy powstałej z przecięcia elipsoidy trójosiowej



Rys. 45. Kierunki drgań świetlnych w kryształach anizotropowych
a — jednoosiowych, b — dwuosiowych; ϵ , ω — drgania promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego w kryształcie jednoosiowym optycznie, α , β , γ — drgania promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania dla głównych kierunków optycznych kryształu dwuosiowego

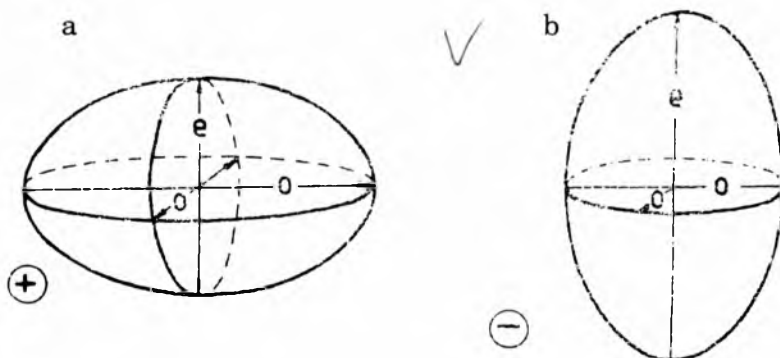
płaszczyzną prostopadłą do kierunku padania promienia światła (rys. 45). Jeśli światło biegnie zgodnie z kierunkiem n_a , to analogiczne parametry promieni załamanych będzie wyznaczać położenie wektorów n_β i n_γ . Dwójłomność tych kierunków określa bezwzględna różnica współczynników refrakcji, odpowiednio: $n_\beta - n_a$ i $n_\gamma - n_\beta$.

Dla dowolnego kierunku biegu światła w kryształach dwuosiowych kierunki drgań oraz wartości współczynników refrakcji powstałych promieni będą określać półosie elipsy powstałej z przecięcia się elipsoidy trójosiowej z płaszczyzną prostopadłą do kierunku padania światła, oznaczane $n'_\gamma - n'_a = \Delta'$ i określane jako:

- n'_γ — większy współczynnik refrakcji dowolnego przekroju kryształu dwuosiowego,
- n'_a — mniejszy współczynnik refrakcji dowolnego przekroju kryształu dwuosiowego,
- Δ' — dwójłomność dowolnego przekroju kryształu dwuosiowego, tzw. dwójłomność cząstkowa.

Podawane w podręcznikach wartości n_γ , n_β , n_a , Δ i $2V_\gamma$ lub $2V_a$ oznaczają maksymalne wartości tych parametrów dla danego minerału. Symbol $2V$ oznacza kąt osi optycznych zawierający pierwszą dwusieczną, a wskaźnik przy symbolu $2V$ (γ lub a) daje jednoznaczną informację o znaku optycznym minerału:

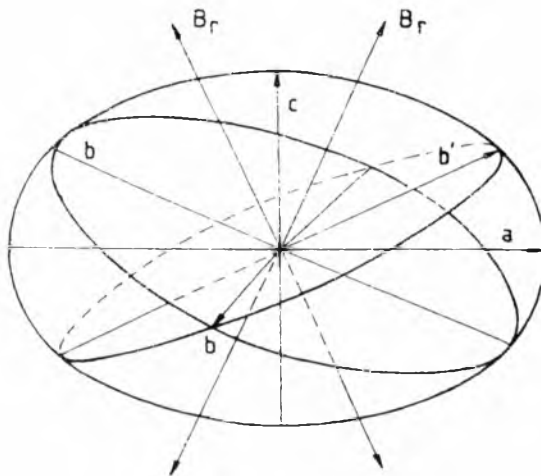
- dodatnim, gdy symbol kąta osi optycznych ma postać $2V_\gamma$,
- ujemnym, gdy symbol kąta osi optycznych ma postać $2V_a$.



Rys. 46. Elipsoida Fresnela kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie
a — dodatnich, b — ujemnych

Elipsoida Fresnela, czyli jednopowłokowa powierzchnia prędkości promieni dla kryształów optycznie jednoosiowych, ma postać elipsoidy obrotowej, której osią obrotu jest wektor e oznaczający prędkość promienia nadzwyczajnego, wektor o zaś oznaczający prędkość promienia zwyczajnego jest do niego prostopadły i stanowi promień przekroju kołowego tej elipsoidy (rys. 46). Oś obrotu elipso-

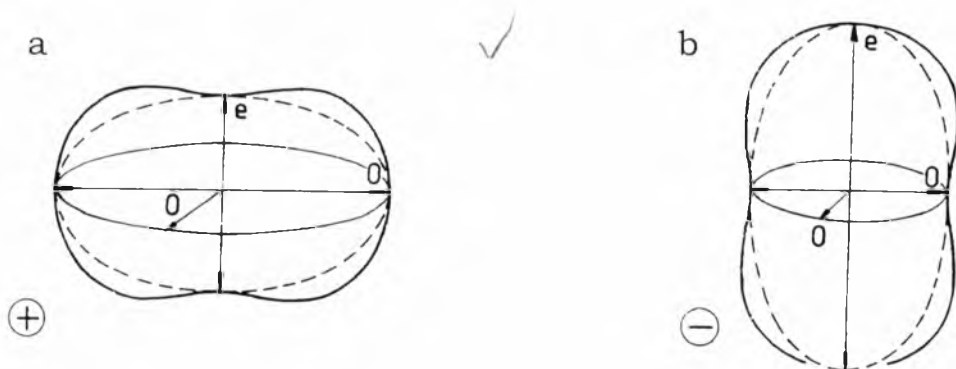
idy Fresnela pokrywa się z osią optyczną kryształu jednoosiowego i z osią krystalograficzną Z .



Rys. 47. Elipsoida Fresnela kryształów anizotropowych, dwuosiowych optycznie
 a, b, c — półosie elipsoidy; B_r — biradialne

Elipsoida Fresnela kryształów optycznie dwuosiowych ma postać elipsoidy trójosiowej o półosiach (rys. 47): $a > b > c$. Dwa przekroje kołowe tej elipsoidy o promieniu b nie pokrywają się z przekrojami kołowymi indyktrisy tego kryształu, a normalne przekrojów kołowych tej elipsoidy (tzw. biradialne) nie są zgodne z kierunkami osi optycznych (tzw. binormalnymi).

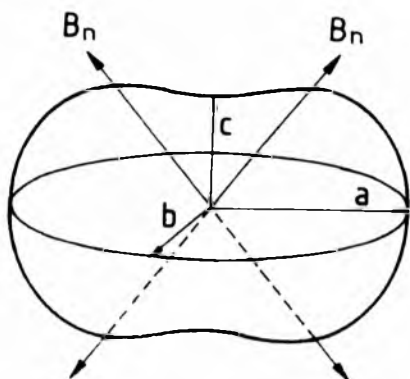
Owaloida prędkości fali, czyli jednopowłokowa powierzchnia prędkości fali dla kryształów jednoosiowych ma postać owaloidy obrotowej. Półcią obrotu owaloidy jest wektor $e = 1/n_e$, a wektor $o = 1/n_o$ leży w jej przekroju kołowym prostopadłym do wektora e . Oś obrotu tej owaloidy pokrywa się z osią optyczną kryształu i z osią krystalograficzną Z (rys. 48).



Rys. 48. Owaloida obrotowa prędkości fali kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie

a — dodatnich, b — ujemnych. Objaśnienia w tekście

Owaloida prędkości fali kryształów optycznie dwuosiowych ma postać owaloidy trójosiowej (rys. 49).



Rys. 49. Owaloida trójosiowa prędkości fali kryształów anizotropowych, dwuosiowych optycznie

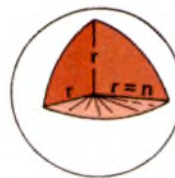
B_n — binormalne; a , b , c — półosie owaloidy pokrywające się z głównymi kierunkami optycznymi kryształu

W praktyce mineralogiczno-gemmologiczno-petrograficznej najbardziej przydatna jest indykatorysa, gdyż prędkość promieni i czoła fali określa się zwykle na podstawie pomiarów wartości współczynników refrakcji w kryształach, konstrukcja Fresnela zaś umożliwia dokonywanie wszelkich przekształceń powierzchni współczynnikowej w pozostałe. Toteż znajomość właściwości indykatorysy i zasad konstrukcji Fresnela jest niezbędnym minimum w posługiwaniu się mikroskopem polaryzacyjnym.

SYMETRIA OPTYCZNA I GEOMETRYCZNA KRYSZTAŁÓW

KRYSZTAŁY
IZOTROPOWE

UKŁAD REGULARNY

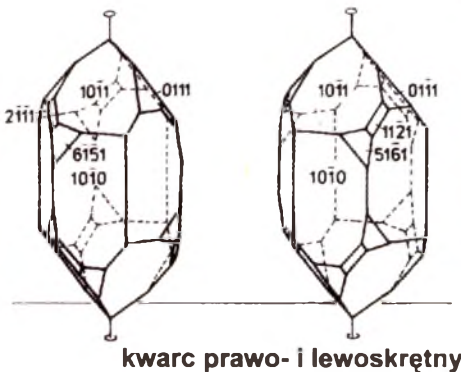


OPTYCZNIE DODATNIE

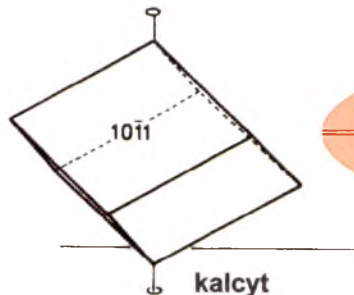
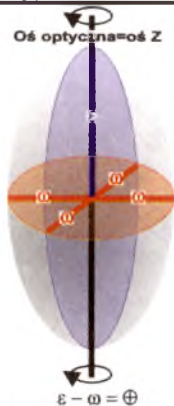
OPTYCZNIE UJEMNE

JEDNOOSIOWE OPTYCZNIE

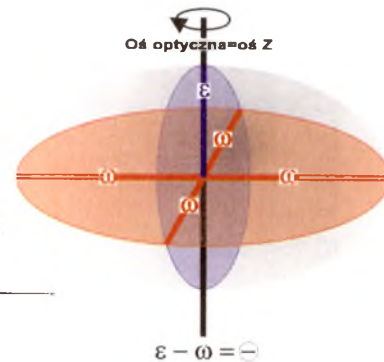
UKŁAD TRYGONALNY



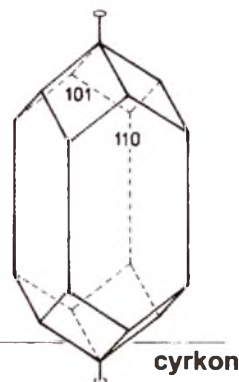
kwarc prawo- i lewoskrętny



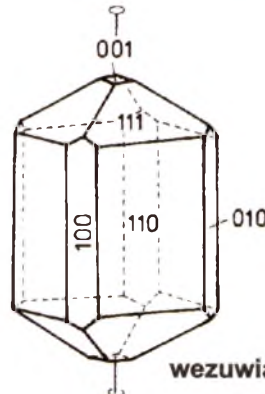
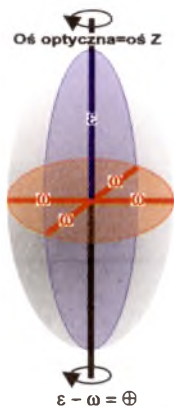
kalcyt



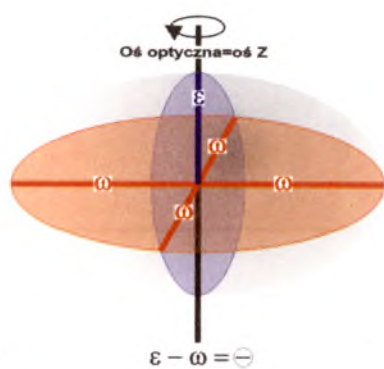
UKŁAD TETRAGONALNY



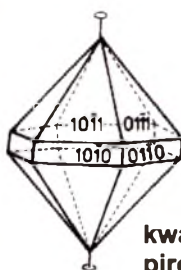
cyrkon



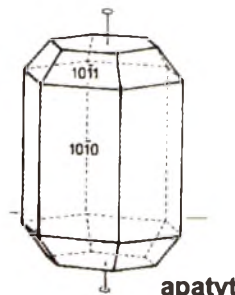
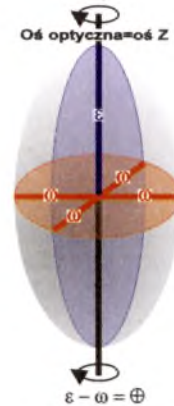
wezuwian



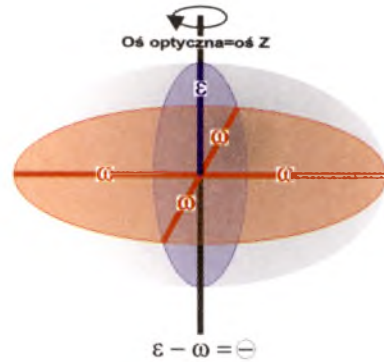
UKŁAD HEKSAGONALNY



kwarc
pirogeniczny



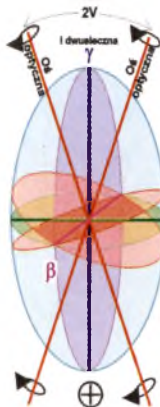
apatyt



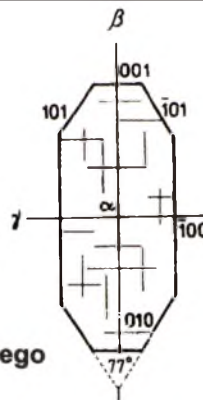
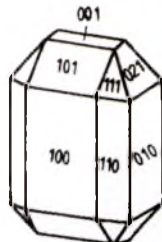
KRYSZTAŁY ANIZOTROPOWE

DWUOSIOWE OPTYCZNIE

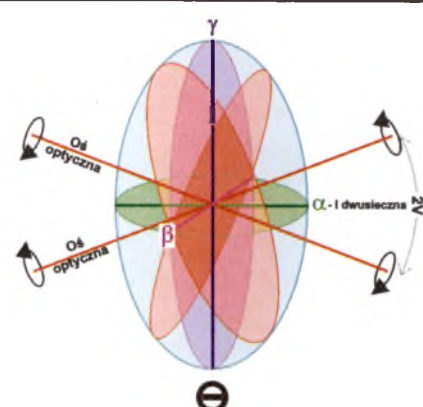
UKŁAD ROMBOWY



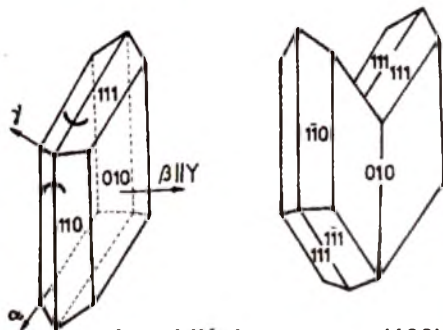
oliwin - zmiana znaku optycznego
(forsteryt + ↔ fajalit -)



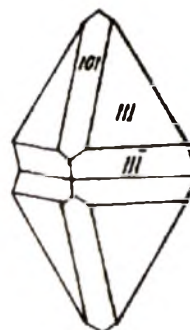
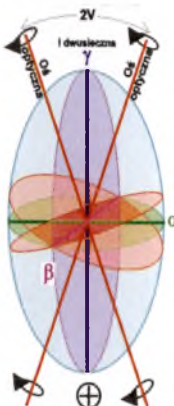
lazulit



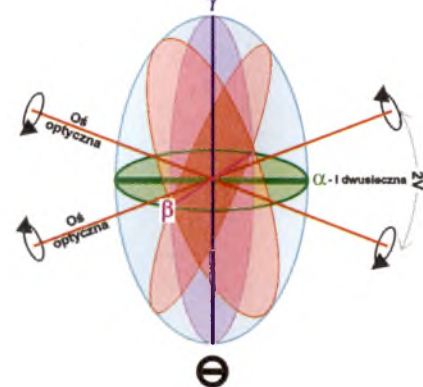
UKŁAD JEDNOSKOŚNY



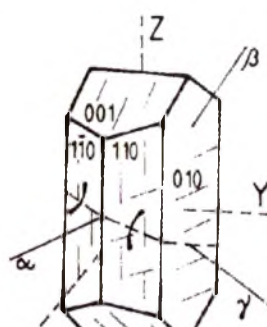
gips zbliźniaczony wg (100)



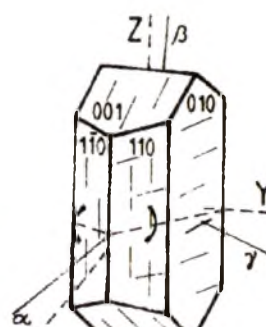
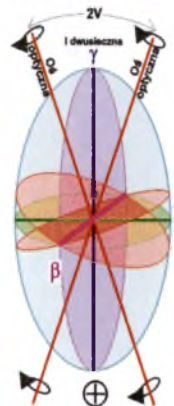
lazulit



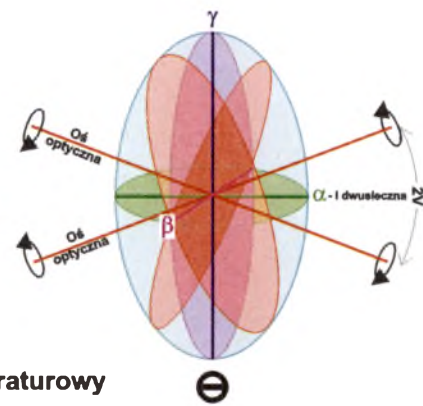
UKŁAD TRÓJSKOŚNY



albit wysokotemperaturowy

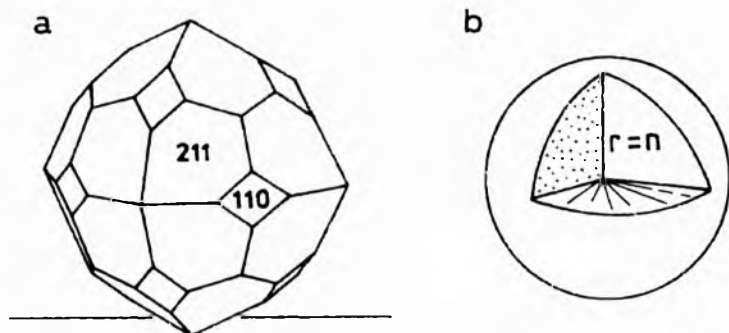


albit niskotemperaturowy



9. Symetria geometryczna i optyczna kryształów

Kryształy należące do układu regularnego (izotropowe optycznie), których właściwości optyczne odwzorowuje kula, wyróżniają się nieskończoną liczbą elementów symetrii optycznej, gdy tymczasem liczba elementów symetrii geometrycznej jest ograniczona.



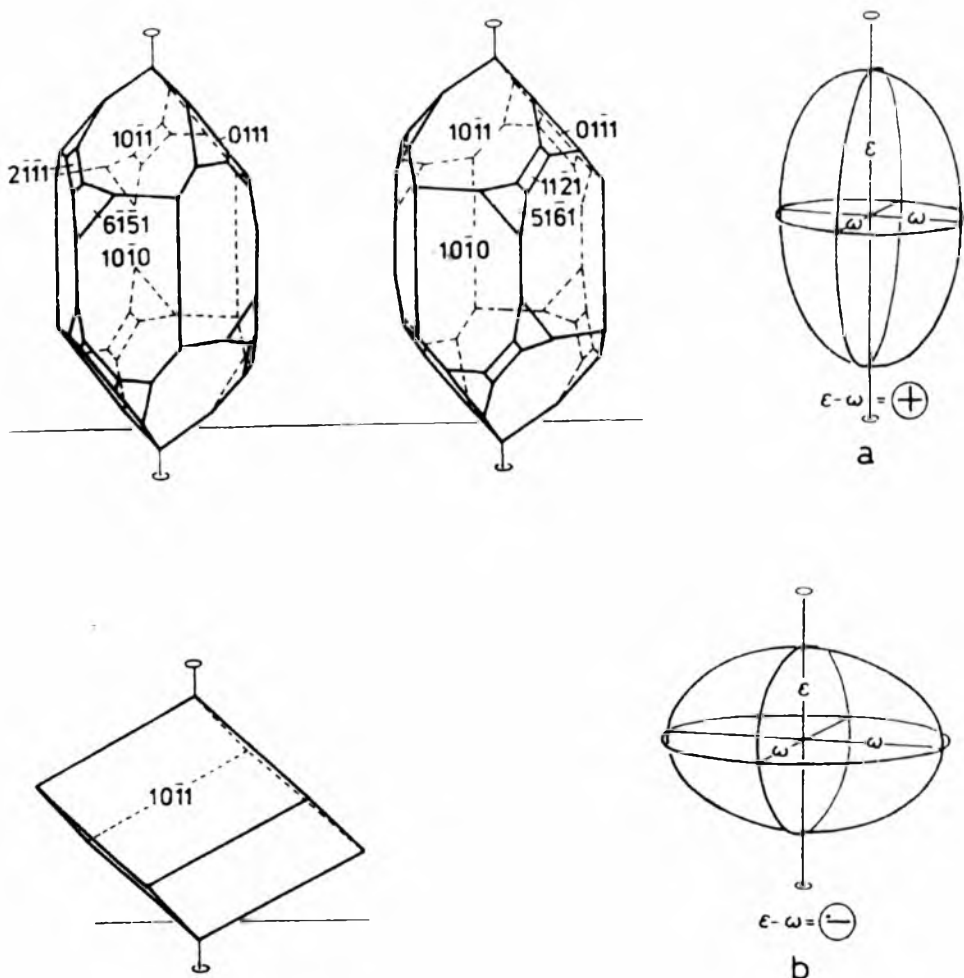
Rys. 50. Postać geometryczna i optyczna kryształów izotropowych optycznie
a — kryształ granatu, b — postać optyczna; n — współczynnik refrakcji granatu

Kula obrazująca stan optyczny kryształu z układu regularnego może być wpisana w jego bryłę geometryczną w sposób dowolny (rys. 50; $r_{\text{kuli}} = n = \text{const.}$). Pod względem optycznym minerały należące do układu regularnego różnią się:

- wartością współczynnika refrakcji,
- absorpcją światła (barwą, przezroczystością),
- zdolnością odbicia światła (refleksyjnością),
- luminescencją.

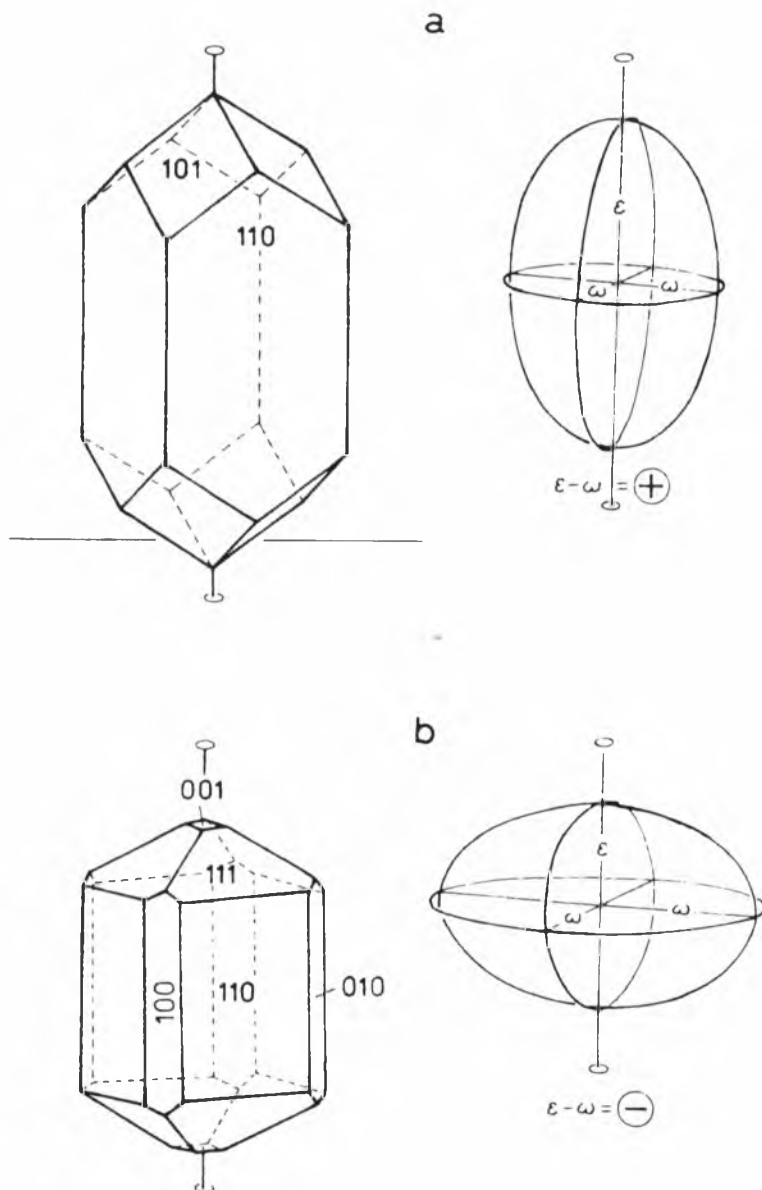
Kryształy należące do układów trygonalnego, tetragonalnego i heksagonalnego, czyli minerały anizotropowe jednoosiowe optycznie, których właściwości optyczne dobrze odwzorowuje elipsoida obrotowa (współczynniki refrakcji, prędkość promieni świetlnych) i owaloida obrotowa (prędkość fal świetlnych), wyróżniają się niższą

symetrią cech optycznych w porównaniu z kryształami z układu regularnego, choć symetria tych cech jest większa od ich symetrii geometrycznej. Pod względem optycznym kryształy należące do tych układów krystalograficznych wyróżniają się obecnością uprzywilejowanego kierunku — osi optycznej, który zawsze zlewa się z osią krystalograficzną Z . Kierunek ten jest osią symetrii rzędu nieskończenie wielkiego. Elipsoida obrotowa lub owaloida obrotowa kryształów należących do układów trygonalnego, tetragonalnego i heksagonalnego może być wpisana w bryłę geometryczną kryształu tylko w jeden sposób, tj. osią obrotu zgodnie z osią krystalograficzną Z (rys. 51, 52, 53).

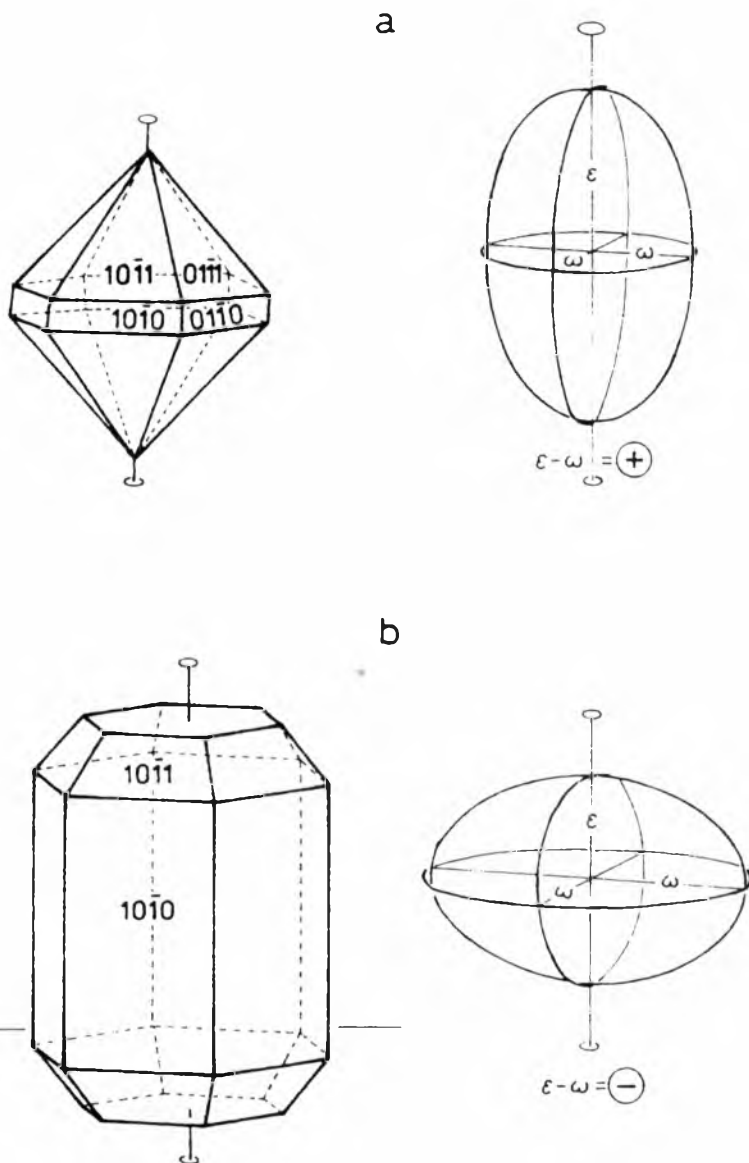


Rys. 51. Postać geometryczna i symetria optyczna kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie; układ trygonalny
a — dodatni (kwarc trygonalny lewo- i prawoskrętny), b — ujemny (kalcyt); ϵ , ω — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego

Pozostałe osie krystalograficzne kryształu leżą w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu elipsoidy, czyli w płaszczyźnie przekroju kołowego i mogą mieć wychodnie w ścianach lub krawędziach kryształu bez uprzywilejowania optycznego któregoś z kierunków krystalograficznych występujących w tej płaszczyźnie.



Rys. 52. Postać geometryczna i symetria optyczna kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie; układ tetragonalny
a — dodatni (cyrkon), b — ujemny (wezuwian); ϵ , ω — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego

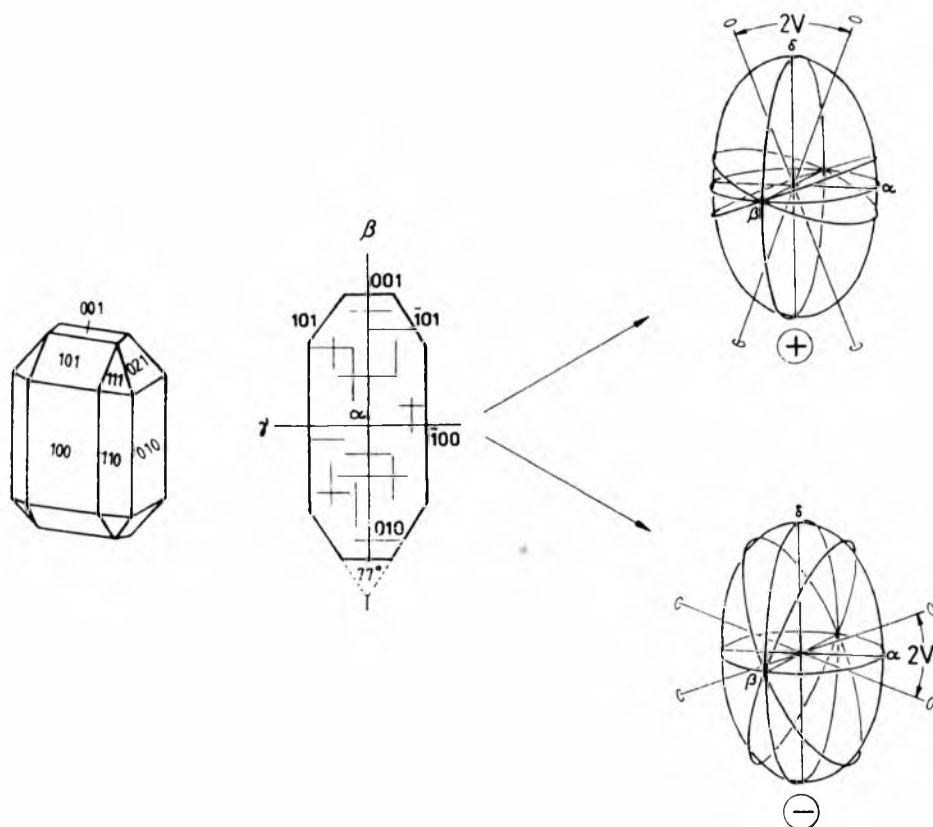


Rys. 53. Postać geometryczna i symetria optyczna kryształów anizotropowych, jednoosiowych optycznie; układ heksagonalny
a — dodatni (kwarc heksagonalny), b — ujemny (beryl); ε , ω — współczynniki refrakcji promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego

Określenie zatem przynależności minerału jednoosiowego optycznie do jednego z układów krystalograficznych (trygonalnego, tetragonalnego lub heksagonalnego) tylko na podstawie symetrii optycznej nie jest możliwe. Natomiast minerały jednoosiowe optycznie różnią się indywidualnymi cechami optycznymi:

- 74** • współczynnikami refrakcji,

- dwójłomnością,
- znakiem optycznym,
- znakiem elongacji (wydłużenia głównego pasa),
- anizotropią absorpcji (pleochroizmem, polichroizmem, dichroizmem),
- przezroczystością,
- refleksyjnością,
- luminescencją.



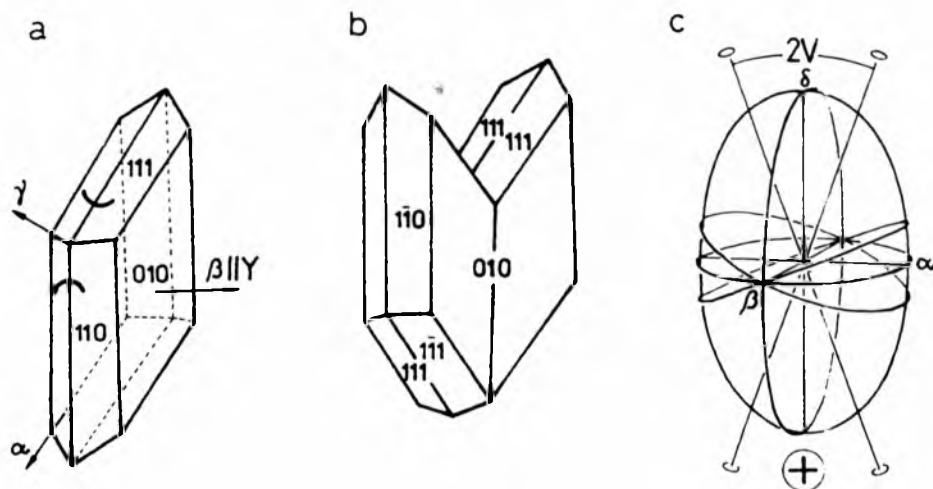
Rys. 54. Postać geometryczna i optyczna kryształów anizotropowych, dwuosio-
wych optycznie; układ rombowy — dodatnie (oliwiny magnezowe, np. forsteryt)
i ujemne (oliwiny żelazowe, np. fajalit)

α , β , γ — główne kierunki optyczne kryształu dwuosio-
wych optycznych, $2V$ — kąt osi optycz-
nych, o — osie optyczne

Kryształy wchodzące w skład układów rombowego, jednoskośnego i trójskośnego, czyli kryształy anizotropowe dwuosio-
wych optycznie, których właściwości optyczne dobrze odwzorowuje elipsoida trójosi-
owa (współczynniki refrakcji, prędkość promieni świetlnych) i owaloida trójosiowa (prędkość fal świetlnych), wyodrębniają się spośród
kryształów najniższą symetrią optyczną, choć jest ona większa od

ich symetrii geometrycznej. Kryształy z wymienionych układów wyróżniają się pod względem optycznym obecnością dwu symetrycznie położonych osi optycznych, zawartych w płaszczyźnie osi optycznych. Elipsoida trójosiowa lub owaloida trójosiowa wpisane są w bryłę geometryczną tych kryształów w różny sposób.

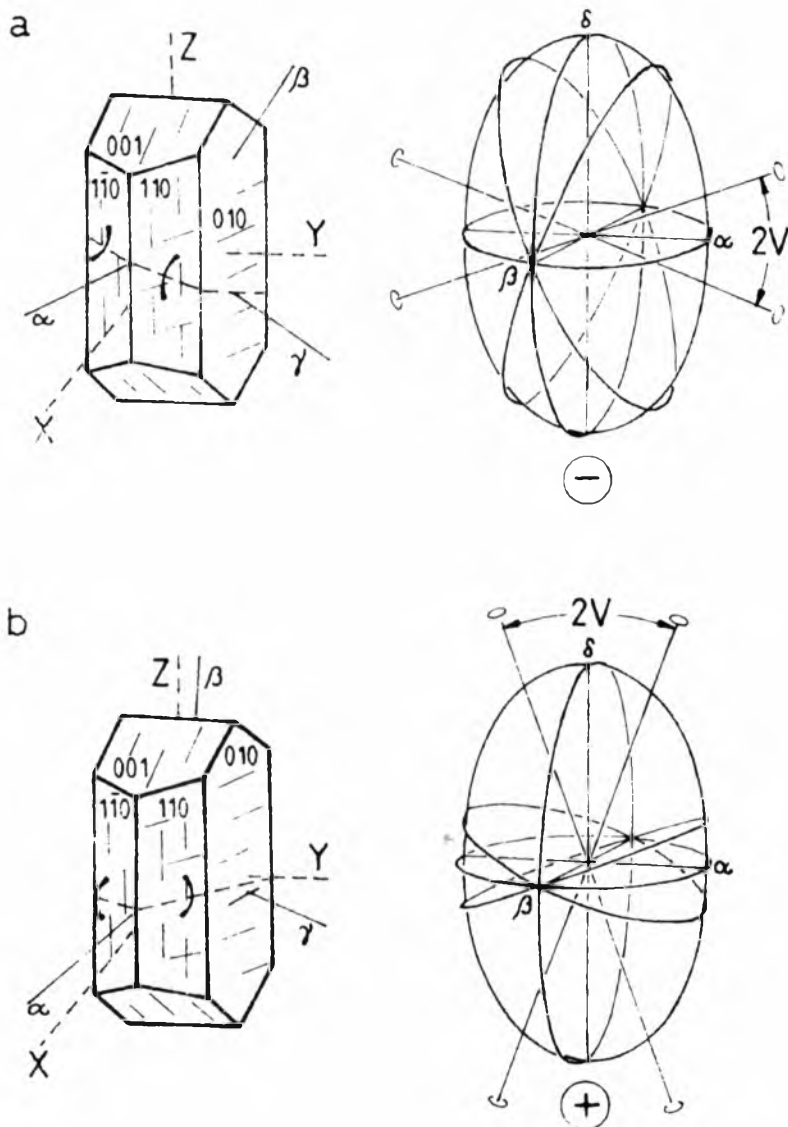
W kryształach należących do układu rombowego płaszczyzny symetrii optycznej zlewają się z płaszczyznami symetrii geometrycznej kryształu, a osie krystalograficzne pokrywają się z kierunkiem pierwszej i drugiej dwusiecznej oraz normalną optyczną (rys. 54). Stwarza to możliwość sześciu różnych orientacji bryły optycznej w stosunku do bryły geometrycznej kryształu, zależnych od tego, który z wektorów optycznych zlewa się z którą osią krystalograficzną. Płaszczyzna osi optycznych może być zorientowana trojako, tj. równoległe do płaszczyzny 001, 010 lub 100. Przynależność do jednej z tych grup jest cechą indywidualną kryształów krystalizujących w układzie rombowym.



Rys. 55. Postać geometryczna i optyczna kryształów anizotropowych, dwuosio-
wych optycznie; układ jednoskośny dodatni (gips)

a — monokryształ gipsu, b — bliźniak gipsu, tzw. „jaskółczy ogon”, c — indyktrysa gipsu; α, β, γ — główne kierunki optyczne kryształu dwuosioowego optycznie, $2V$ — kąt osi optycznych, o — osie optyczne, X, Y, Z — osie krystalograficzne

W kryształach jednoskośnych tylko jeden z głównych kierunków optycznych — pierwsza dwusieczna, druga dwusieczna lub normalna optyczna — zlewa się z osią krystalograficzną Y . Płaszczyzną osi optycznych zatem jest płaszczyzna 010 lub do niej prostopadła (rys. 55). Pozostałe wektory optyczne leżą w płaszczyźnie znaczonyj przez osie krystalograficzne X i Z , przy czym zawarte w tej płaszczyźnie główne kierunki optyczne nie pokrywają się z kierunkami osi krystalograficznych.



Rys. 56. Postać geometryczna i optyczna kryształów anizotropowych, dwuosiowych optycznie; układ trójskośny
a — ujemne (plagioklasy sodowe, np. albit), b — dodatnie (plagioklasy wapniowe, np. anortyt); α , β , γ — główne kierunki optyczne kryształu dwuosiowego optycznie, $2V$ — kąt osi optycznych, o — osie optyczne, X, Y, Z — osie krystalograficzne

Stwarza to możliwość dokonania trzech różnych orientacji bryły optycznej w stosunku do bryły geometrycznej kryształu, zależnie od tego, który z kierunków optycznych pokrywa się z osią krystalograficzną Y . Przynależność do jednej z tych grup stanowi indywidualną cechę kryształów jednoskośnych.

W kryształach trójskośnych położenie bryły optycznej jest niezależne od kierunków krystalograficznych, ale ściśle określone dla poszczególnych minerałów trójskośnych, nawet niewiele różniących się składem chemicznym. W omawianych kryształach główne kierunki optyczne nie zgadzają się z osiami krystalograficznymi (rys. 56). Położenie indykatrixy w kryształach trójskośnych jest jego cechą indywidualną.

Ponadto poszczególne minerały dwuosiowe optycznie różnią się indywidualnymi cechami optycznymi:

- wartością współczynników refrakcji,
- dwójłomnością,
- znakiem optycznym,
- kątem osi optycznych,
- sposobem i kątem wygaszenia światła w różnych przekrojach,
- anizotropią absorpcji, czyli wielobarwnością, pleochroizmem, polichroizmem, trichroizmem,
- dyspersją,
- luminescencją,
- refleksyjnością,
- przezroczystością.

Podsumowując, należy stwierdzić, że chociaż symetria optyczna kryształów jest większa od ich symetrii geometrycznej, to może być kryterium porządkującym i klasyfikującym minerały. Dowodzi tego porównanie właściwości geometrycznych i optycznych kryształów krystalizujących w poszczególnych układach krystalograficznych.

10. Współczynnik refrakcji i struktura kryształów

Budowa wewnętrzna kryształów charakteryzuje się prawidłowym rozmieszczeniem atomów, jonów lub cząsteczek w węzłach sieci przestrzennej. Wielościenna postać kryształu jest zewnętrznym odbiciem jego struktury sieciowej. Naturalne ściany kryształu są równoległe do płaszczyzn sieciowych, a z kolei proste sieciowe są krawędziami kryształu. Struktura sieciowa kryształów powoduje, że ich właściwości fizyczne (w tym i optyczne) niejednokrotnie zależą od kierunku.

Klasyfikację struktur kryształów można przeprowadzić w różny sposób, przyjmując jedno z kryteriów:

- skład chemiczny,
- rodzaj wiązania chemicznego,
- liczbę koordynacyjną,
- wielościń koordynacyjny.

Najczęściej stosowanym kryterium jest rodzaj wiązania chemicznego. Z tego punktu widzenia wyodrębnia się struktury:

- homodesmiczne, w których wszystkie atomy są ze sobą połączone za pomocą wiązań tego samego rodzaju (np. metale rodzime — struktury metaliczne, diament — struktura atomowa, halit — struktura jonowa, zestalone gazy szlachetne — struktura molekularna); kryształy o strukturze metalicznej z uwagi na obecność gazu elektronowego wykazują specyficzne właściwości optyczne, np. nieprzejrzystość, metaliczny połysk; kryształy o strukturze atomowej (kowalencyjnej) mają zazwyczaj wysokie wartości współczynników załamania światła, gdy tymczasem kryształy o strukturze jonowej charakteryzuje stosunkowo niska wartość współczynników refrakcji; natomiast kryształy o strukturze molekularnej charakteryzują się wyraźnym zróżnicowaniem wartości współczynników refrakcji;
- heterodesmiczne, w których istnieją równocześnie różne wiązania (np. w kalcycie — atomowo-jonowe, w kryształach związków organicznych — atomowo-cząsteczkowe).

Z mineralogicznego punktu widzenia istotne znaczenie ma konfiguracja atomów wchodzących w strukturę kryształu. Na tej podstawie wyróżnia się następujące struktury krzemianów, np:

- szkieletowe — struktura skaleni, skaleniowców, zeolitów, skapolitów, kwarcu
- warstwowe — struktura łyszczyków, chlorytów, minerałów ilastych,
- łańcuchowe — struktura piroksenów,
- wstęgowe — struktura amfiboli,
- pierścieniowe — struktura berylu, wollastonitu,
- wyspowe — struktura oliwinów, granatów.

W krzemianach i glinokrzemianach, które są głównymi składnikami litosfery ziemskiej, wartości współczynników refrakcji zależą od sposobu wiązania się tetraedrów $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Największe wartości współczynników refrakcji mają krzemiany wyspowe (np. oliwiny — $n \approx 1,65$ – $1,75$; granaty — $n \approx 1,70$ – $2,00$). Nieco niższe wartości współczynników refrakcji ujawniają krzemiany i glinokrzemiany łańcuchowe (np. pirokseny — $n \approx 1,70$), wstęgowe (np. amfibole — $n \approx 1,65$), oraz pierścieniowe (np. beryl — $n \approx 1,58$; wollastonit — $n \approx 1,63$). W glinokrzemianach warstwowych współczynniki refrakcji są jeszcze mniejsze (np. łyszczyki — $n \approx 1,57$; chloryty — $n \approx 1,58$; kaolinit — $n \approx 1,56$; montmorillonit — $n \approx 1,53$). W glinokrzemianach i krzemianach szkieletowych (przestrzennych) współczynniki refrakcji są najmniejsze (np. skalenie, których $n \approx 1,53$; skaleniowce, których $n \approx 1,49$; zeolity, których $n \approx 1,49$; skapolity, których $n \approx 1,54$). Stopniowa zmiana wartości współczynników refrakcji w krzemianach i glinokrzemianach jest skorelowana ze zmianą stosunków ilości atomów tlenu do atomów krzemu i glinu w jonach kompleksowych tych minerałów. Najwyższy stosunek, wynoszący 4:1, występuje w krzemianach wyspowych i sukcesywnie maleje w krzemianach łańcuchowych, pierścieniowych, wstęgowych i warstwowych, by osiągnąć minimum (2:1) w krzemianach szkieletowych.

Sposób wiązania się tetraedrów $(\text{SiO}_4)^{-4}$ często znajduje odzwierciedlenie w cechach zewnętrznych minerałów, takich jak łupliwość, pokrój. Ściany realnych kryształów na ogół są równoległe do płaszczyzn sieciowych, najgęściej obsadzonych przez atomy. Przeważnie są to ściany o niskich wskaźnikach Millera. Również najlepsza łupliwość kryształu jest zgodna z płaszczyznami sieciowymi o najgęstszym nasyceniu atomami, gdyż w kierunku prostopadłym odległość między atomami jest znacznie większa, a siły wiążące je są słabsze. Światło, wędrując w kierunku zgodnym z gęsto obsadzoną atomami płaszczyzną sieciową, napotyka większy „opór” środowiska (ma mniejszą prędkość, a tym samym większą wartość współczynnika refrakcji) niż podczas przemieszczania się prostopadle do tej płaszczyzny. Dlatego też kryształy optycznie jednoosiowe, wydłużone zgodnie

z osią Z i wykazujące łupliwość równoległą do ścian słupa, na ogół są optycznie dodatnie ($n_e > n_o$), kryształy zaś wykazujące najlepszą łupliwość równoległą do ścian dwuścianu podstawowego są przeważnie ujemne optycznie ($n_e < n_o$). Podobna prawidłowość występuje w kryształach dwuosiowych optycznie.

Wartości współczynników refrakcji kryształów w większym stopniu zależą od wielkości anionów niż od wielkości kationów występujących w ich strukturze ze względu na polaryzowalność anionów, która jest większa i na wartość współczynnika refrakcji, która zwiększa się wraz ze zwiększeniem wielkości anionu. Prawidłowość ta jest szczególnie wyrazista w związkach tworzących struktury jonowe, np. chlorki, bromki, jodki, fluorki. Wartość współczynników refrakcji w tych kryształach zależy także od stopnia wypełnienia przestrzeni przez jony. Stopień ten wyraża się stosunkiem objętości własnej jonów do objętości komórki elementarnej. Wartość współczynników refrakcji wzrasta wraz ze wzrostem stopnia wypełnienia przestrzeni przez jony. Niektóre jony mogą ponadnormatywnie podwyższać wartość współczynników refrakcji, np. Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , lub ją obniżać, np. K^+ , Ba^{2+} , OH^- , F^- . Polimorficzne odmiany określonego związku, np. TiO_2 — anataz, brookit, rutyl; CaCO_3 — kalcyt, aragonit; Al_2SiO_5 — andaluzyt, sillimanit, cyanit (dysten), wykazują wzrost wartości współczynników refrakcji wraz ze wzrostem gęstości, spowodowanej ściślejszym upakowaniem jonów w komórce elementarnej.

11. Dyspersja światła w kryształach

Dyspersja światła w kryształach polega na uzależnieniu prędkości rozprzestrzeniania się fal świetlnych w określonym kryształcie od ich długości, czyli barwy monochromatycznej. Dyspersja fal świetlnych może być:

- normalna, jeśli w ośrodku fale dłuższe przemieszczają się z większą prędkością niż fale krótsze,
- anormalna, jeśli w ośrodku fale krótsze przemieszczają się z większą prędkością niż fale dłuższe.

Dyspersja światła jest wyrażana zależnością współczynnika refrakcji od długości fali świetlnej ($n = f(\lambda)$), ponieważ współczynnik refrakcji danego ośrodka jest bezpośrednim wynikiem porównania prędkości fali świetlnej w próżni i w badanym ośrodku. Już D.F. Arago (1786–1853) wykazał, że dyspersja światła w próżni nie istnieje, tzn. że fale elektromagnetyczne widma widzialnego rozchodzą się w próżni ze stałą prędkością około 300 tys. km/s.

Jako pierwszy dyspersję światła zbadał I. Newton w 1672 roku, obserwując widmo światła białego otrzymane za pomocą pryzmatu.

Ośrodki, w których występuje dyspersja, są nazywane dyspersyjnymi. Prawie wszystkie ośrodki przezroczyste wykazują dyspersję normalną. W ośrodkach nieprzezroczystych zachodzi dyspersja anormalna. Jednak wiele ośrodków przezroczystych ma dyspersję anormalną w nadfiolecie i podczerwieni, w zakresie których stają się ośrodkami nieprzezroczystymi. Oprócz normalnej i anormalnej dyspersji światła spotyka się też zjawisko dyspersji obrotowej światła. Polega ono na zmianie kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła wraz ze zmianą długości użytej fali elektromagnetycznej.

Kryształy izotropowe, z uwagi na nieograniczoną symetrię optyczną, wykazują tylko dyspersję współczynnika refrakcji.

Kryształy anizotropowe ze względu na ograniczoną symetrię optyczną wykazują dyspersję większej liczby cech optycznych.

Kryształy jednoosiowe optycznie wykazują dyspersję:

- współczynników refrakcji,
- dwójłomności.

Miara dyspersji dwójłomności kryształów anizotropowych jest różnica dwójłomności określonej z użyciem światła monochromatycznego niebieskiego (linia F Fraunhofera w widmie światła słonecznego) i światła pomarańczowego (linia C Fraunhofera), przybierająca postać:

$$D = \Delta_{nF} - \Delta_{nC},$$

gdzie:

- D — dyspersja dwójłomności,
- Δ_{nF} — dwójłomność określona z użyciem światła monochromatycznego niebieskiego,
- Δ_{nC} — dwójłomność określona z użyciem światła monochromatycznego pomarańczowego.

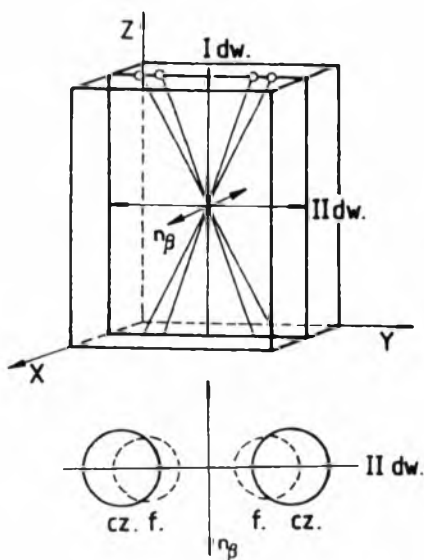
W kryształach jednoosiowych optycznie położenie osi optycznej odnośnie do różnych długości fal użytego światła nie zmienia się i zawsze jest zgodne z osią krystalograficzną Z .

Dyspersja kryształów bywa także określana za pomocą linii Fraunhofera B—G (686,7 nm i 430,7 nm) lub A—H (760,8 nm i 396,8 nm).

Kryształy dwuosiowe optycznie wykazują dyspersję:

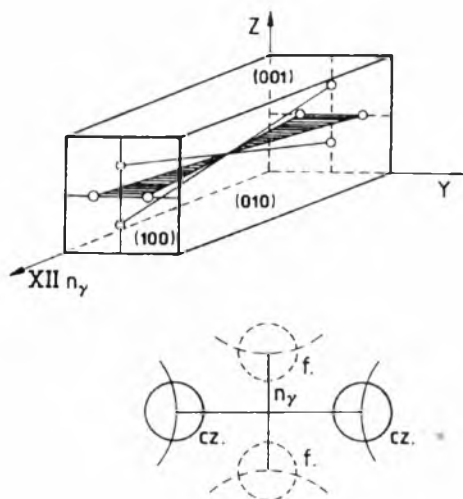
- współczynników refrakcji,
- dwójłomności,
- kąta osi optycznych,
- płaszczyzny osi optycznych,
- kąta wygaszania,
- refleksyjności,
- asymetryczną.

W kryształach krystalizujących w układzie rombowym występują dyspersje współczynników refrakcji, dwójłomności, kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych.



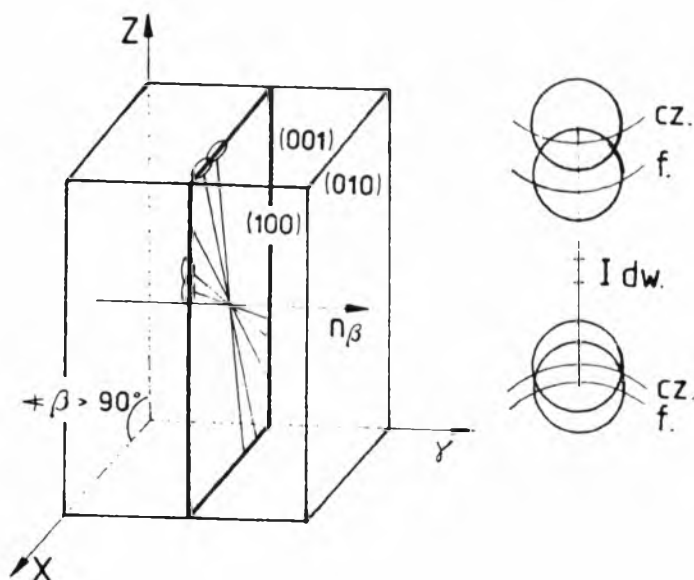
Rys. 57. Dyspersja rombowa symetryczna
 X, Y, Z — osie krystalograficzne, $f.$ — światło fioletowe, $cz.$ — światło czerwone, I *dw.* — pierwsza dwusieczna, II *dw.* — druga dwusieczna, n_β — współczynnik załamania światła dla kierunku optycznego β

Dyspersję kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych często określa się jako dyspersję rombową. Wyróżnia się dyspersję rombową symetryczną, gdy zachodzi dyspersja kąta osi optycznych, np. w aragonicie (rys. 57), i dyspersję rombową skrzyżowaną, gdy zachodzi dyspersja płaszczyzny osi optycznych, np. w brookicie (rys. 58).



Rys. 58. Dyspersja rombową skrzyżowaną

X, Y, Z — osie krystalograficzne, f — światło fioletowe, $cz.$ — światło czerwone, $II\ dw.$ — druga dwusieczna, n_γ — współczynnik załamania światła dla kierunku optycznego γ



Rys. 59. Dyspersja jednoskośna pochylona

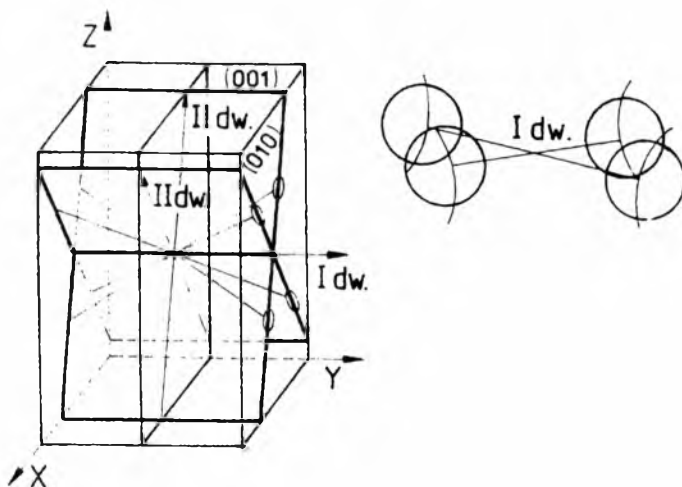
X, Y, Z — osie krystalograficzne, f — światło fioletowe, $cz.$ — światło czerwone, $I\ dw.$ — pierwsza dwusieczna, n_β — współczynnik załamania światła dla kierunku optycznego β

W kryształach jednoskośnych występują dyspersje współczynników refrakcji, dwójłomności, kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych. Dyspersje kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych często określa się wspólną nazwą dyspersji jednoskośnej. Wyróżnia się dyspersję jednoskośną:

- pochyloną, gdy zachodzi dyspersja kąta osi optycznych, np. w gipsie, augicie, epidocie (rys. 59);
- skrzyżowaną, gdy zachodzi dyspersja kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych, np. w brookicie, heulandycie (rys. 60); dotyczy kryształów jednoskośnych, w których oś Y zlewa się z I dwusieczną indykatrysy;

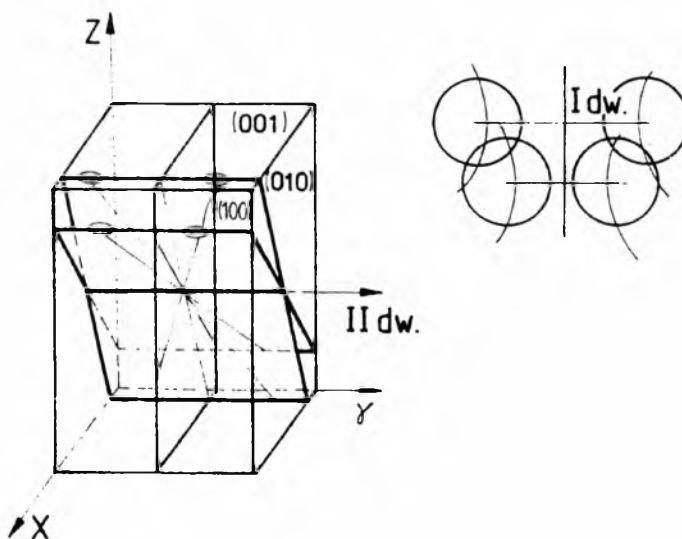
Rys. 60. Dyspersja jednoskośna skrzyżowana

X, Y, Z — osie krystalograficzne, I dw. — pierwsza dwusieczna, II dw. — druga dwusieczna



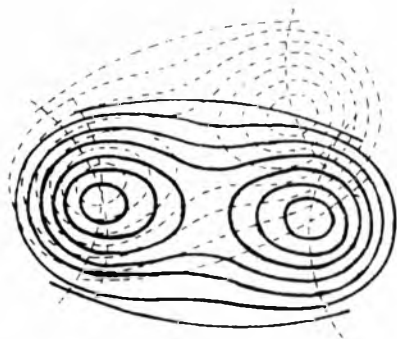
Rys. 61. Dyspersja jednoskośna pozioma

X, Y, Z — osie krystalograficzne, I dw. — pierwsza dwusieczna, II dw. — druga dwusieczna



- poziomą, gdy zachodzi dyspersja kąta osi optycznych i płaszczyzny osi optycznych, np. w adularze (rys. 61); dotyczy kryształów jednoskośnych, których oś krystalograficzna Y zlewa się z II dwusieczną indykatrysy.

W kryształach trójskośnych położenie indykatrysy jest niezależne od kierunków krystalograficznych, choć dla różnych długości fal świetlnych i kryształów ściśle określone. W kryształach trójskośnych występuje dyspersja wszystkich elementów symetrii optycznej, która nie jest regulowana określonymi związkami ogólnymi. Toteż przyjęło się ją nazywać dyspersją asymetryczną, np. w oligoklazie czy w albicie (rys. 62).



Rys. 62. Dyspersja asymetryczna widziana konoskopowo

Linie ciągłe — konoskop w świetle czerwonym (wychodnia osi optycznych), linie przerywane — konoskop w świetle niebieskim (wychodnia osi optycznych)

W kryształach jednoskośnych i trójskośnych w wyniku zmiany położenia indykatrysy w geometrycznej bryle kryształu wraz ze zmianą długości fali użytego światła może wystąpić dyspersja dwusiecznych, co pod mikroskopem ujawnia się często brakiem całkowitego wygaszenia światła podczas przechodzenia do pozycji wygaszenia przekroju i pojawieniem się w strefie przejściowej barwy interferencyjnej brunatnej lub niebieskawej (gdy używane jest światło białe), lub też różnym kątem wygaszenia tego samego przekroju, gdy do oświetlenia używa się kolejno coraz to innych długości fal elektromagnetycznych (różne barwy monochromatyczne).

Zmiana wartości refleksyjności w zależności od długości fali użytego światła w kryształach anizotropowych nosi nazwę dyspersji refleksyjności, czyli dyspersji zdolności odbicia światła. Ponieważ przebieg tej zależności w kryształach często jest bardzo skomplikowany, więc na potrzeby badań w świetle odbitym trzeba się posłużyć wynikami badań empirycznych, uzyskiwanymi z zastosowaniem światła monochromatycznego o długości fal 470 nm, 546 nm, 589 nm lub 650 nm.

12. Absorpcja światła w kryształach

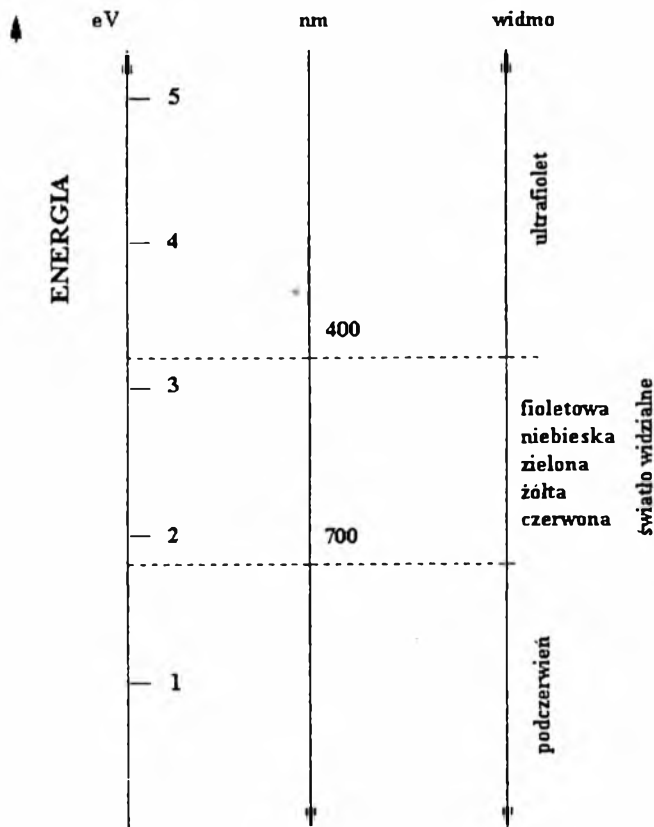
Absorpcja światła przez kryształy polega na zużywaniu energii fal świetlnych w celu wywołania oscylacji elektronów, a nawet atomów i cząsteczek tkwiących w polu sił sieci krystalicznej, np. w zakresie podczerwieni. Najwięcej energii pochłaniają elementy o częstości drgań własnych bliskiej częstości drgań padającego światła i kierunku drgań równoległym do wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej. Ten sam element sieci krystalicznej może wykonywać niezależne oscylacje o różnych częstościach własnych w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach. Bywa, że dla pewnych częstości światła absorpcja jest bardzo wysoka, gdy kierunek drgań jest równoległy do jednej z osi krystalograficznych, a jednocześnie znikoma dla drgań odbywających się względem niej prostopadle. Jeśli absorpcja dla poszczególnych kierunków krystalograficznych w różnym stopniu dotyczy poszczególnych odcinków widma świetlnego, to światło przechodzące uzyska barwę dopełniającą do zaabsorbowanej części widma widzialnego (jeśli światło pierwotne było białe). Efekt taki jest nazywany pleochroizmem (wielobarwnością).

Światło przenikając przez rozmaite ośrodki, w różnym stopniu ulega pochłanianiu (absorpcji) i rozpraszaniu. Gdy pochłanianie i rozpraszanie fal świetlnych jest bardzo intensywne, ciało pozostaje nieprzezroczyste, gdy zaś pochłanianie i rozpraszanie fal świetlnych jest niewielkie i równomierne w całym zakresie widma widzialnego, wówczas zaistniałe zmiany są niezauważalne — ciało pozostaje przezroczyste i bezbarwne. W przypadku gdy pochłanianie i rozpraszanie fal świetlnych dotyczy części zakresu widma widzialnego, ciało pozostaje barwne, a barwa jest dopełniająca do zaabsorbowanej części widma. Rozpraszanie i pochłanianie światła jest zwykle większe dla fal krótszych (o wyższej energii) widma widzialnego. Przezroczystość kryształów określa się wizualnie:

- przezroczysty jest ten kryształ, przez który udaje się zobaczyć przedmioty wyraźnie, np. kryształ górski (przezroczysty kwarc),
- przeświecający (półprzezroczysty) jest ten, przez który przenika światło, a przedmioty są widziane niewyraźnie,

- nieprzezroczysty zaś to taki kryształ, przez który nie przenika już światło.

Na przezroczystość kryształu duży wpływ mają wtrącenia i różnorakie defekty wewnętrzne, na ogół powodujące ograniczenie przezroczystości. Większość minerałów skałotwórczych (krzemiany, glinokrzemiany, węglany, chlorki, siarczany) jest przezroczysta przynajmniej w płycie cienkiej. Tylko minerały kruszcowe są na ogół nieprzezroczyste (siarczki, arsenki, niektóre tlenki itp.). Niektóre minerały wykazują właściwości pośrednie, są przeświecające, np. sfaleryt, wurcyt, cynober.



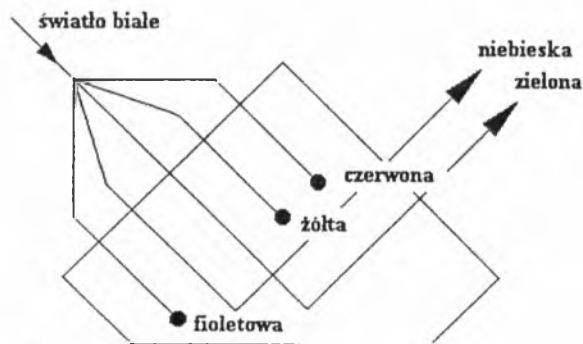
Rys. 63. Zależność między energią i długością fal elektromagnetycznych

W wielu minerałach następstwem selektywnej absorpcji światła białego jest barwa (patrz rozdz. 17). Absorpcja jest skutkiem różnych procesów. Można je podzielić na absorpcję wywołaną:

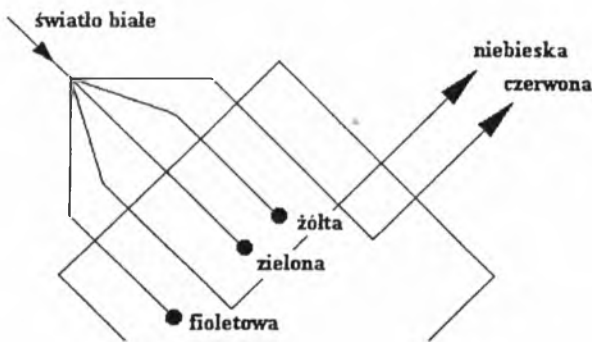
- wtrąceniami jonów metali (chromoforów), np. absorbujące światło selektywnie izolowane jony Fe^{2+} barwią oliwin na zielono,
- transferem ładunków, np. transfer elektronu $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ jest przyczyną żółtej barwy kwarcu (cytrynu),

- centrami barwnymi, czyli defektami strukturalnymi, np. wakaty po atomach węgla skojarzone z atomami azotu są odpowiedzialne za żółtopomarańczową barwę diamentów,
- przejściem elektronu z pasma podstawowego do pasma wzbudzenia (teoria aktywnych pasm energetycznych), np. diament zawierający atomy boru podstawiające strukturalne atomy węgla.

A



B



Rys. 64. Barwa absorpcyjna szmaragdu (berylu) i rubinu (korundu)

A — szmaragd, B — rubin (wg PAYETTE, 1994)

Światło zawierające wszystkie długości fal w proporcjach takich, jak w promieniowaniu słonecznym daje wrażenie światła białego. Największą energię ma promieniowanie krótkofalowe (rys. 63). Barwa kryształu oglądanego w świetle białym przeważnie jest wynikiem absorpcji pewnych długości fal wchodzących w skład widma widzialnego. Tworzą ją te długości fal świetlnych, które nie zostały pochłonięte przez kryształ (rys. 64). Barwa kryształu jest więc dopełniająca względem barw pochłoniętych. Barwa dopełniająca nie jest monochromatyczna, czyli nie można jej przypisać określonej długości fali (barwa prosta). Jest barwą składającą się

z różnych długości fal elektromagnetycznych (barwa złożona) wchodzących w skład widma światła widzialnego, z wyjątkiem odpowiadających zaabsorbowanym częściom widma (tab. 1). Oko człowieka nie odróżnia barwy prostej od barwy złożonej. Wrażenie światła wywołuje składowa elektryczna fali elektromagnetycznej. Jeśli oko jest pobudzone promieniowaniem o różnych długościach fal, to w mózgu powstaje wrażenie nowej barwy, różnej od monochromatycznych barw składowych. W efekcie zmieszania promieni fioletowych i czerwonych powstaje wrażenie barwy purpurowej, nieobecnej w widmie światła białego.

Tabela 1

Barwy zasadnicze i dopełniające

Barwa zasadnicza	Długość fali [nm]	Barwa dopełniająca	Długość fali [nm]
Fioletowa	400—440	żółta	570—572
Indygo	440—470	żółta	572—575
Błękitna	470—480	żółtopomarańczowa	575—580
Niebieska	480—490	żółtopomarańczowa	580—600
Niebieskozielona	490—495	pomarańczowoczerwona	600—700
Zielona	495—560	czerwonopurpurowa	*
Zielonożółta	560—570	purpurowofioletowa	*
Żółta	570—575	fioletowa i indygo	400—470
Żółtopomarańczowa	575—590	błękitnoniebieska	470—486
Pomarańczowa	590—600	niebieska	486—490
Pomarańczowoczerwona	600—620	niebieskozielona	490—493
Czerwona	620—700	niebieskozielona	493—495

* Barwy z grupy purpurowych nie występują w widmie światła białego.

Absorpcja światła w kryształach może zależeć od kierunku przenikania światła przez kryształ. Jest to anizotropia absorpcji. Tę cechę określa się mianem pleochroizmu (wielobarwności). Minerale izotropowe mogą być barwne, lecz nie pleochroiczne. Minerale optycznie jednoosiowe mogą być dichroiczne, a minerały optycznie dwuosiowe mogą być trichroiczne (patrz rozdz. 22.3.3). Przy stałej częstotliwości drgań użytego światła obrazem graficznym anizotropii absorpcji jest elipsoida. W kryształach należących do układu regularnego półosie elipsoidy są sobie równe i tym samym przekształca się ona w kulę. Absorpcja w tych kryształach jest wielkością stałą, niezależną od kierunku. Dla kryształów z układów trygonalnego, tetragonalnego i heksagonalnego obrazem anizotropii absorpcji jest elipsoida obrotowa, której oś obrotu zlewa się z kierunkiem osi krystalograficznej Z, a tym samym z kierunkiem osi optycznej.

rombowego, jednoskośnego i trójskośnego elipsoida przybiera postać elipsoidy trójosiowej, przy czym:

- w układzie rombowym jej osie pokrywają się z osiami krystalograficznymi,
- w układzie jednoskośnym tylko jedna z osi elipsoidy absorpcji pokrywa się z osią krystalograficzną Y kryształu,
- w układzie trójskośnym położenie elipsoidy nie pokrywa się z kierunkami krystalograficznymi kryształu, lecz jest charakterystyczne dla określonego składu chemicznego kryształu i może się przemieszczać wraz z ewentualnymi jego zmianami.

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego jest jednym z powodów luminescencji niektórych minerałów (patrz rozdz. 18).

12.1. Spektroskop gemmologiczny (widma optyczne)

Obraz uzyskiwany przez rozłożenie promieniowania optycznego na składowe różniące się długością fali nazywany jest widmem optycznym.

Widma optyczne mogą być:

- emisyjne,
- absorpcyjne.

Widmo emisyjne to obraz światła emitowanego przez określoną substancję, który w obszarze widzialnym ma postać:

- jasnych, barwnych prążków (widmo liniowe),
- pasm rozmieszczonych na ciemnym tle (widmo pasmowe),
- barwnych pasm przechodzących sukcesywnie jedno w drugie, od czerwieni do fioletu (widmo ciągłe).

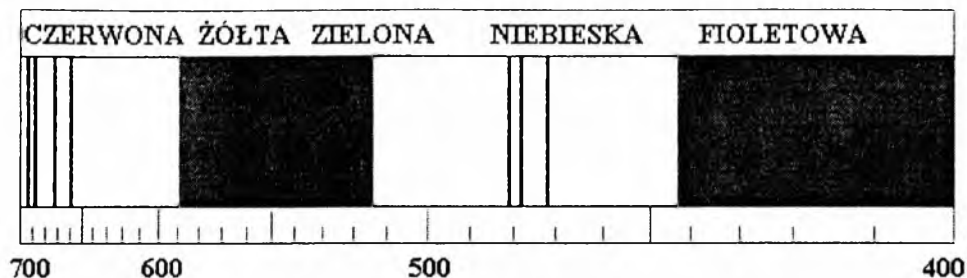
Widma optyczne liniowe dają pobudzone do świecenia jednoatomowe gazy i pary znajdujące się pod małym ciśnieniem. Poszczególne prążki widma liniowego przeważnie mają budowę złożoną (tzw. multiplety widmowe) i grupują się w serie widmowe. Są spowodowane przeskokami elektronów pomiędzy dozwolonymi poziomami energetycznymi atomu. Widmo optyczne liniowe jest charakterystyczne dla atomów pierwiastka emitującego określone promieniowanie. Własności widma są związane ze strukturą elektronową i występującymi oddziaływaniami.

Widmo optyczne pasmowe składa się z wielu bardzo gęsto rozmieszczonych linii widmowych, które w przyrządach spektralnych o niskiej rozdzielczości zlewają się w pasmo ostro ograniczone

z jednej strony, a rozmyte i nieostre z drugiej strony. Widmo pasmowe jest charakterystyczne dla cząstek chemicznych. Jego skomplikowany charakter wiąże się z budową cząsteczek, gdyż emisja promieniowania wynika nie tylko ze zmiany energii elektronów, lecz także ze zmiany energii ruchów oscylacyjnych atomu w cząsteczce oraz ruchów rotacyjnych cząsteczki jako całości.

Widma ciągłe dają pobudzone do świecenia ciała stałe i ciekłe oraz gazy znajdujące się pod dużym ciśnieniem, a także swobodne atomy i cząsteczki, gdy zachodzą procesy fotojonizacji, rekombinacji, fotodysocjacji i asocjacji, czyli przekształcania cząsteczek gazu lub atomów po pochłonięciu przez nie kwantów promieniowania elektromagnetycznego, np. rentgenowskiego, świetlnego czy kosmicznego. Widma ciągłe powstają wtedy, gdy w wyniku poszerzenia spowodowanego wzajemnymi oddziaływaniami linie widmowe lub nawet całe pasma zachodzą na siebie.

Widmo absorpcyjne to obraz światła pochłanianego przez daną substancję, który w obszarze widzialnym ma postać ciemnych prążków lub pasm rozmieszczonych na tle ciągłego emisyjnego widma optycznego (np. widmo szmaragdu — rys. 65). Widmo absorpcyjne powstaje w wyniku pochłaniania określonych długości fal elektromagnetycznych przez ciało, przez które przechodzi promieniowanie o widmie optycznym ciągłym. Pochłaniane są te same długości fal, które ciało to, pobudzone do świecenia, emitowałoby w widmie optycznym emisyjnym.



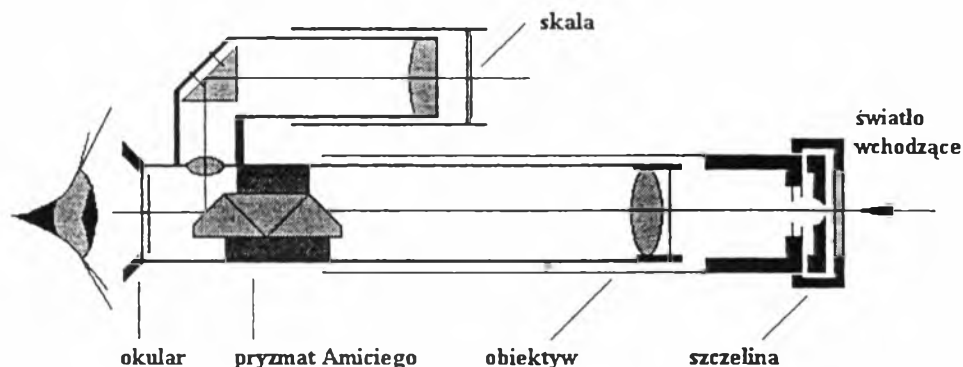
Rys. 65. Widmo absorpcyjne szmaragdu (berylu): prążki i pasma absorpcji — czarne

Oznaczenie długości fal świetlnych zaabsorbowanych przez kryształ ma ważne znaczenie diagnostyczne. Widmo absorpcyjne kryształów przedstawia się jako seria prążków i pasm absorpcji rozmieszczonych wzdłuż tła widma widzialnego. W widmie absorpcyjnym niektórych kryształów obok prążków i pasm absorpcji obserwuje się także występowanie jasnych lub jaskrawych prążków, które powstają wtedy, gdy w kryształach znajdują się pierwiastki metali przejściowych. Światło padające na zawierający je kryształ wzbudza je w takim stopniu, że emitują światło o charakterystycznej dla

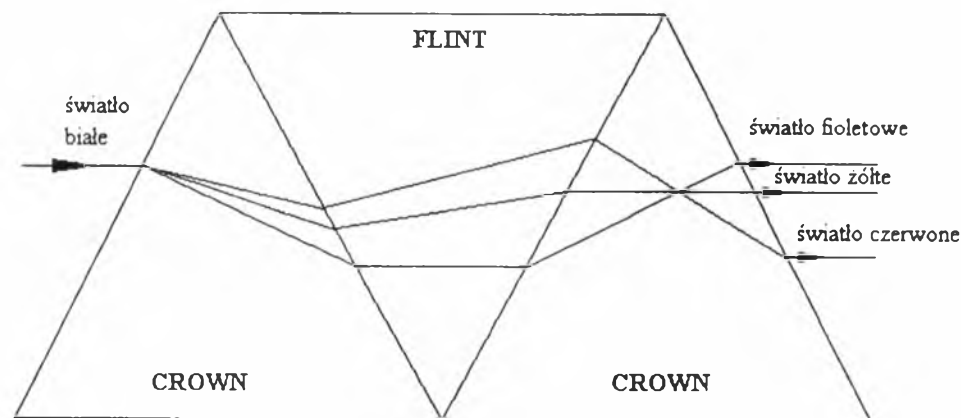
siebie długości fali. Prążki tego rodzaju nazywa się prążkami fluorescencyjnymi. Przykładem pierwiastka zaś może być chrom zawarty w rubinie lub w czerwonym spinelu, który daje prążki fluorescencyjne w czerwonym odcinku widma widzialnego.

Otrzymywaniu i badaniu widm optycznych służą przyrządy spektralne. Jednym z podstawowych przyrządów jest spektroskop służący do rozkładu i pomiaru widm optycznych. Spektroskop gemmologiczny jest przystosowany do badania kryształów. Eada się nim widma absorpcyjne metodą wizualną. W podstawowych badaniach używa się dwóch spektroskopów:

1) **pryzmatycznego** (rys. 66), zwanego także spektroskopem bezpośredniej obserwacji, którego głównymi elementami są: pryzmat Amiciego i lunetka obserwacyjna; pryzmat Amiciego jest skonstruowany w taki sposób, że promienie światła wychodzącego z badanego obiektu doznają możliwie małego odchylenia od kierunku ich biegu (rys. 67); najczęściej są użytkowane jako spektroskopy kieszonkowe (przenośne),

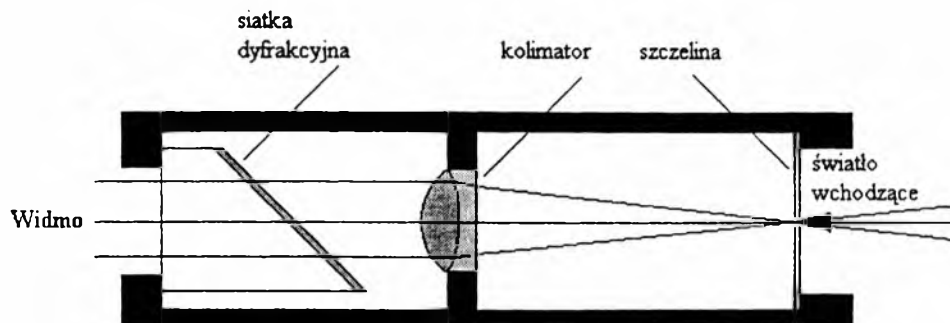


Rys. 66. Spektroskop pryzmatyczny (wg READA, 1991)
Badany obiekt umieszcza się po stronie: „światło wchodzące”



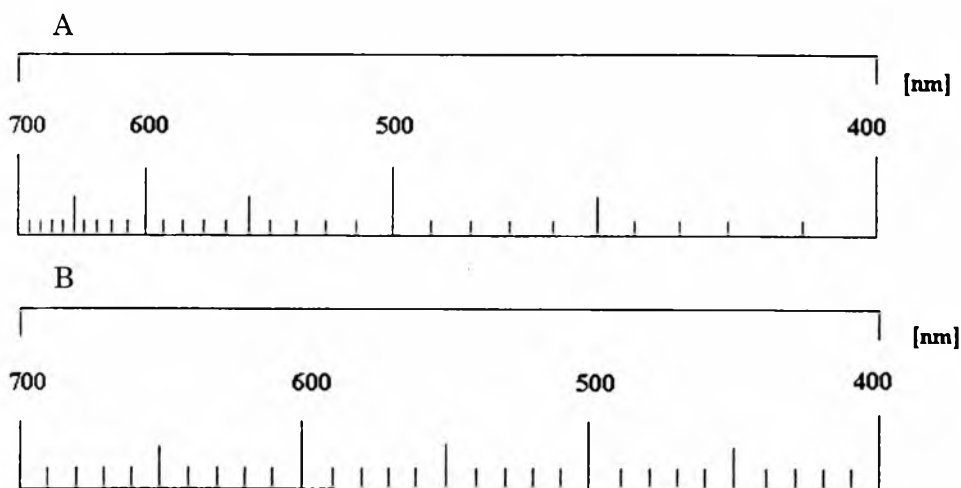
Rys. 67. Bieg promieni światła w pryzmacie Amiciego (wg READA, 1991)

2) **siatkowego**, którego głównymi elementami są siatka dyfrakcyjna i lunetka obserwacyjna; użycie siatki dyfrakcyjnej zapewnia większą zdolność rozdzielczą przyrządu (rys. 68); dość wysoki koszt tych przyrządów sprawia, że są one stosunkowo rzadko używane jako spektroskopy kieszonkowe.



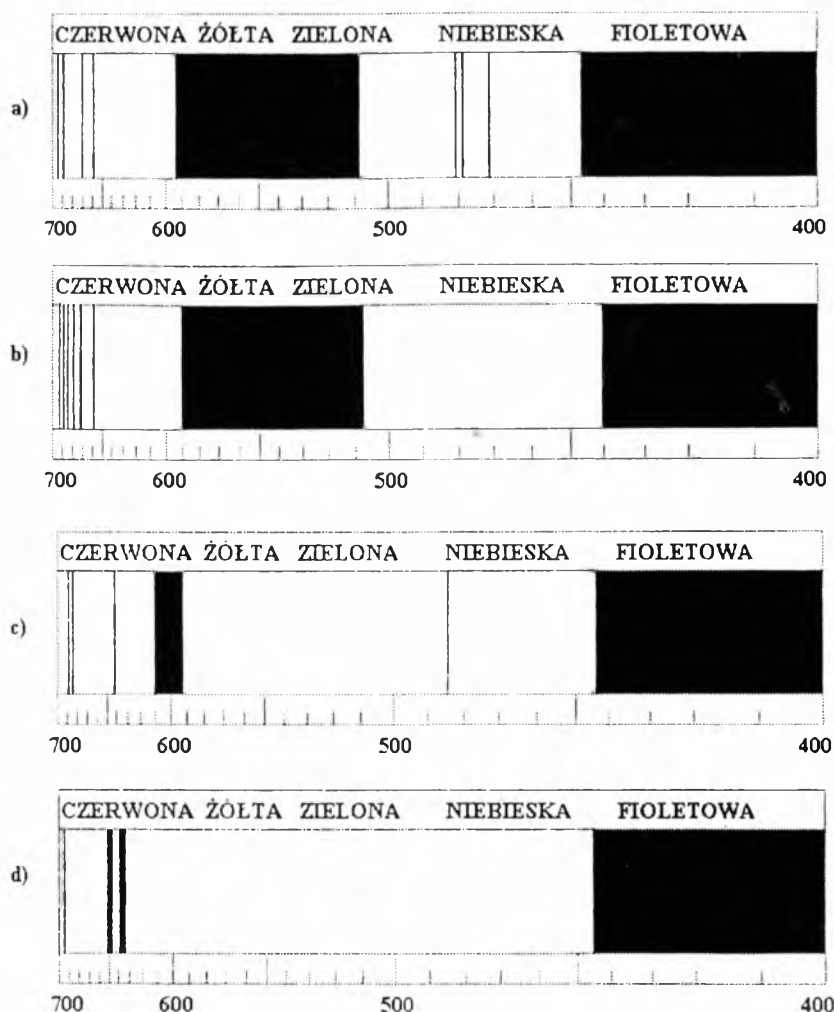
Rys. 68. Spektroskop siatkowy (wg READA, 1991)
Badany obiekt umieszcza się po stronie: „światło wchodzące”

W większości podręcznych spektroskopów gemmologicznych prowadzi się obserwację i pomiar absorpcji w zakresie 400–700 nm. Spektroskop siatkowy poznaje się po tym, że przedziały skali wycechowanej w nanometrach lub angstromach są tej samej długości dla poszczególnych zakresów widma widzialnego (rys. 69). W spektroskopie pryzmatycznym używa się skali o przedziałach różnej długości dla poszczególnych zakresów widma widzialnego; odcinki widma fal dłuższych są coraz to bardziej ścieśnione, a odcinki fal krótszych — poszerzone, co niekiedy utrudnia znacząco identyfikację poszczególnych prążków i pasm.



Rys. 69. Rozkład długości fal świetlnych na skali spektroskopu gemmologicznego
A — pryzmatycznego, B — siatkowego (wg READA, 1991)

Badanie spektroskopowe polega na oświetleniu kryształu intensywnym strumieniem światła białego i obserwacji widma światła przechodzącego przez kryształ lub odbitego od jego powierzchni. Spektroskopy gemmologiczne są przyrządami o relatywnie niewielkiej zdolności rozdzielczej, wykorzystującymi silne źródła do oświetlenia obiektu badań. Celem zapobieżenia ich nagrzewaniu, które może grozić pęknięciem, w niektórych spektroskopach stosuje się filtry ciepłne lub oświetlenie światłowodowe. Spektroskopy gemmologiczne bywają też wyposażone w monochromatory (tzw. obrotowe filtry świetlne) pozwalające na wykonywanie obserwacji absorpcji w wybranym zakresie widmowym, np. czerwonym, niebieskim i zielonym.



Rys. 70. Widma absorpcyjne chromu

a) w rubinie (korund), b) w czerwonym spinelu, c) w szmaragdzie (berylu), d) w demantoidzie (granat), (wg PAYETTE, 1994)

Przysłona irysowa pozwala kontrolować natężenie światła docierającego do oświetlanego kryształu, regulowany okular zaś pozwala poprawić jakość uzyskiwanego obrazu widma, zarówno w odniesieniu do rozdzielczości, jak i wyrazistości tworzących go prążków i pasm. Wyposażeniem niektórych spektroskopów bywa obrotowy uchwyt ułatwiający dogodne zamocowanie i manipulacje kryształem. Jest on szczególnie przydatny w badaniu kryształów wykazujących zmianę wyglądu widma zależną od kierunku przenikania lub odbicia światła. Nieodzownym wyposażeniem jest również filtr polaryzacyjny nakładany na okular spektroskopu.

Spektroskop niejednokrotnie pozwala ujawnić wpływ metali przejściowych występujących w roli chromoforów na absorpcję światła przez kryształy. Dzięki temu badaniu możliwe jest pośrednie określenie ich składu, co znacznie ułatwia identyfikację kryształu. Prążki absorpcyjne niektórych metali przejściowych są bardzo charakterystyczne.

Prążki chromu plasują się głównie w czerwonym odcinku widma optycznego (rys. 70), gdzie najmocniejszy jest ich dublet (dwa prążki obok siebie). Towarzyszy im kilka słabszych prążków sięgających do pomarańczowego odcinka widma. Obecność chromu charakteryzuje także rozległe pasmo absorpcji znajdujące się w centralnej części widma (w żółtym lub zielonym jego odcinku). Fiolet na ogół jest absorbowany w całości. Niekiedy są też widoczne słabe prążki absorpcyjne w niebieskim odcinku widma. Ponadto niektóre kryształy zawierające chrom mogą wykazywać obecność prążków emisyjnych (fluorescencyjnych). Na przykład w rubinie (korund) emisyjne prążki chromu występują tylko w świetle odbitym, gdy tymczasem w spinelu prążki emisyjne są dość liczne i intensywne, szczególnie w kryształach silnie wybarwionych.

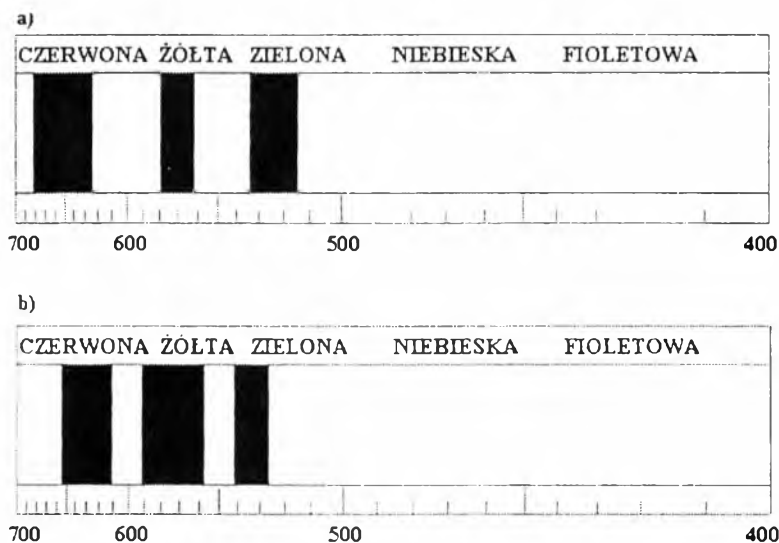
Charakterystyczne jest **widmo kobaltu**. Składa się z trzech szerokich prążków absorpcyjnych występujących w żółtej, zielonej i czerwonej części widma (rys. 71).

Wanad daje tylko jeden prążek absorpcyjny plasujący się w niebieskim odcinku widma (rys. 72). Pierwiastka tego używa się do barwienia syntetycznego korundu celem naśladowania efektu aleksandrytu (chryzoberylu).

Pasma absorpcyjne manganu można odnaleźć w fioletowym i niebieskim odcinku widma optycznego (rys. 73). Kryształy zawdzięczające barwę manganowi mają przeważnie barwę różową lub pomarańczową.

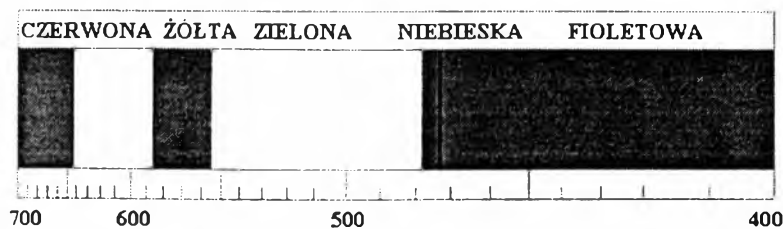
Przejawy **absorpcji wywołanej obecnością żelaza** nie są zbyt wyraziste. Pasma absorpcji lokują się głównie w zielonym i niebieskim odcinku widma (rys. 74). W rezultacie barwy spowodowane żelazem nie są zbyt wyraziste. Najczęściej jest to barwa czerwona

lub zielonawa. Żelazo może również powodować barwę żółtawą lub niebieskawą. Jony żelaza dwuwartościowego są odpowiedzialne za niebieską barwę spinelu, purpurę almandynu (granat) i zieleni oliwinu, jony żelaza trójwartościowego zaś są powodem żółtej i zielonej barwy chryzoberylu, zielonej barwy zielonego szafiru (korundu) i niebieskiej barwy akwamarynu (berylu).

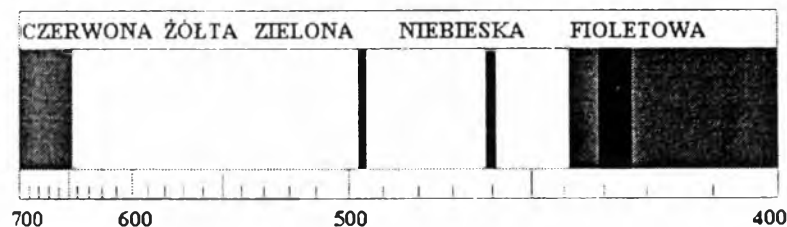


Rys. 71. Widma absorpcyjne kobaltu

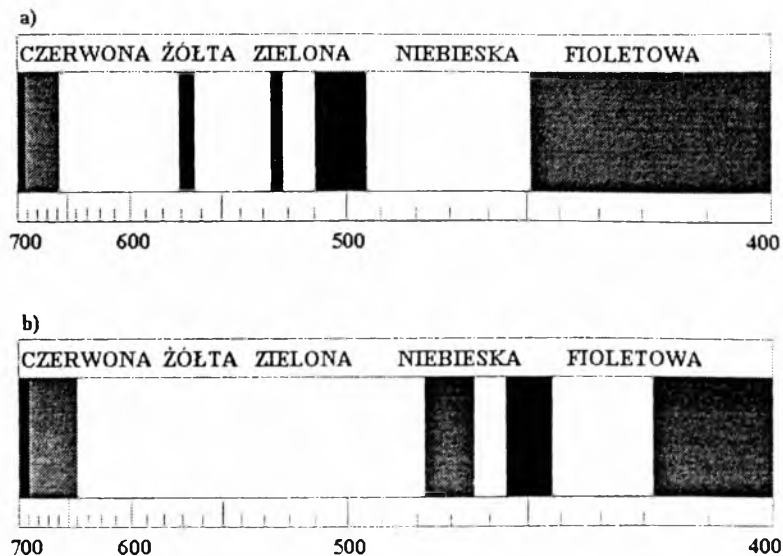
a) w szkle barwionym kobaltem, b) w niebieskim syntetycznym spinelu
(wg PAYETTE, 1994)



Rys. 72. Widmo absorpcyjne wanadu w syntetycznym korundzie
(wg PAYETTE, 1994)

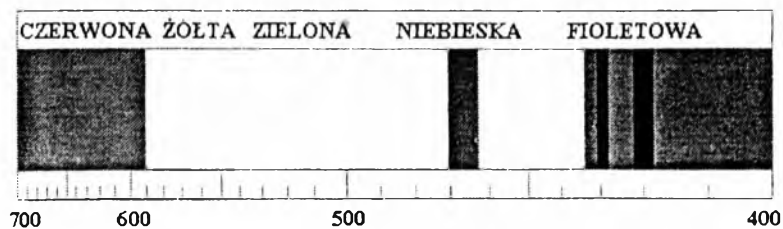


Rys. 73. Widmo absorpcyjne manganu w spessartynie (granat)
(wg PAYETTE, 1994)

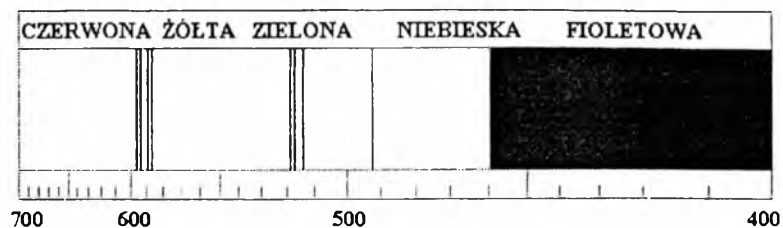


Rys. 74. Widmo absorpcyjne żelaza

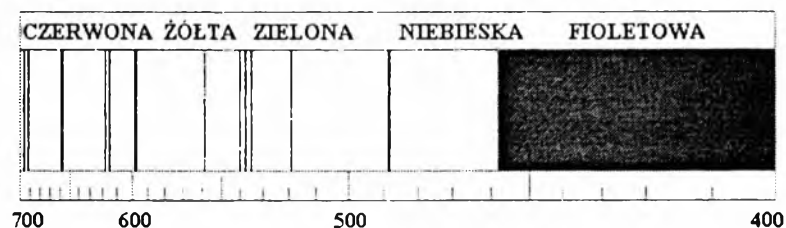
a) w almandynie (granat), b) w zielonym szafirze (korund), (wg PAYETTE, 1994)



Rys. 75. Widmo absorpcyjne miedzi w turkusie (wg PAYETTE, 1994)



Rys. 76. Widmo absorpcyjne neodymu w żółtym apatycie
(wg PAYETTE, 1994)



Rys. 77. Widmo absorpcyjne uranu w cyrkonie (wg PAYETTE, 1994)

Miedź, tytan i nikiel zazwyczaj nie dają wyraźnych prążków absorpcyjnych. Wyjątkiem jest miedź w turkusie i lazurycie, gdzie wywołuje dwa wyraźne pasma absorpcji w fioletowym odcinku widma (rys. 75). Są one szczególnie dobrze widoczne w świetle odbitym.

Pierwiastki ziem rzadkich (prazeodym i neodym) mogą się zaznaczyć charakterystycznym widmem (tzw. didymium) polegającym na występowaniu grup wąskich prążków absorpcji umiejscowionych w zielonym i żółtym odcinku widma (rys. 76), np. w apatycie, cyrkonie, czy YAG-u, tj. sztucznym granacie itrowym.

Uran daje liczne, wyraziste i dość równomiernie rozmieszczone prążki w szerokim zakresie widmowym; najczęściej obecny jest w cyrkonie (rys. 77).

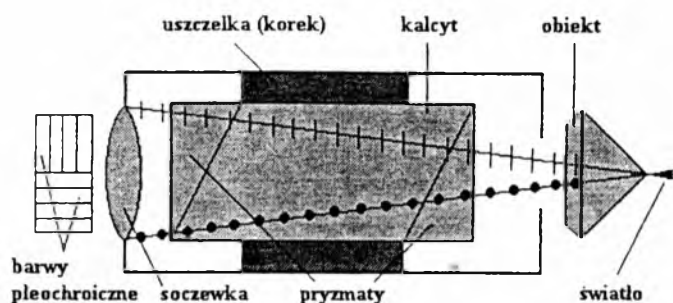
Wykrycie nieoczekiwanego chromoforu w widmie absorpcyjnym bywa pomocne w ujawnieniu kryształu syntetycznego lub faktu poprawiania kryształu (np. barwienia i rodzaju zastosowanego barwnika).

12.2. Dychroskop

Dychroskop jest przyrządem służącym do ujawniania i obserwacji barw pleochroicznych kryształów (pleochroizmu nie wykazują wszystkie kryształy izotropowe, nie ma go też część kryształów anizotropowych). Zwany bywa lupą Haidingera. Badanie dychroskopowe polega na obserwacji barw pleochroicznych kryształu oświetlonego światłem dziennym. Głównym elementem dychroskopu jest wydłużony romboedr przezroczystego kalcytu umieszczony w metalowej tubce, na jednym końcu zaopatrzonej w kwadratowy, a na drugim, zwróconym ku oku obserwatora, w okrągły otwór z wbudowaną soczewką powiększającą. Wielkość kwadratowego otworu i kryształu kalcytu są tak dobrane, że w wyniku podwójnego załamania i jednoczesnej polaryzacji światła przechodzącego przez kalcyt powstają dwa obrazy otworu, które są położone obok siebie i rozświetlone odmiennie spolaryzowanym światłem (rys. 78).

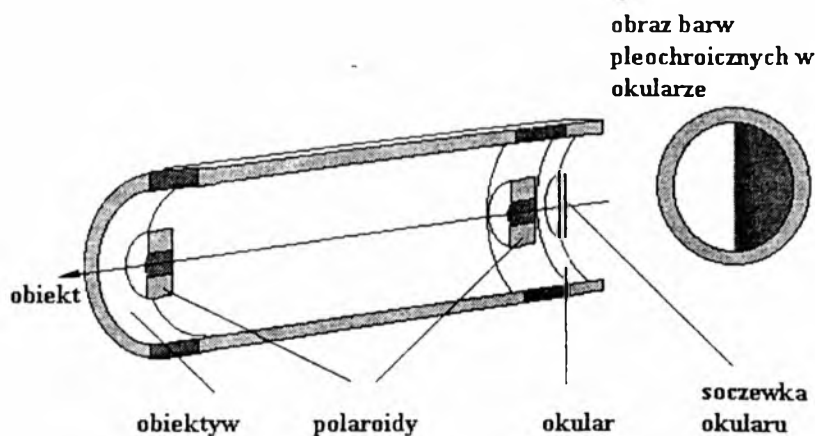
Drgania światła w każdym z obrazów kwadratowego otworu zachodzą w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Kalcyt, odpowiedzialny za taką reakcję optyczną, jest kryształem optycznie jednoosiowym, ujemnym, krystalizującym w układzie trygonalnym. Jeśli przed kwadratowym otworem umieści się przezroczysty kryształ wykazujący pleochroizm, to przez obrót kryształem lub dychroskopem można znaleźć takie ich wzajemne położenie, że najmocniej zaznaczy

się w nim różnica zabarwienia sąsiadujących pól obrazu kwadratowego otworu widzianego w okularze dychroskopu. Różnice barwy są największe wtedy, gdy kierunki drgań światła w kalcytce zlewają się z kierunkami drgań światła w obserwowanym dychroskopowo kryształach. Zjawisko to można obserwować we wszystkich kierunkach wędrówki światła przez kryształ, w których zachodzi podwójne załamanie światła. W kierunku osi optycznej oba pola kwadratowego otworu wykazują to samo zabarwienie, gdyż w tym kierunku nie zachodzi podwójne załamanie światła w kryształach anizotropowych. Za pomocą dychroskopu ustala się też stopień pleochroizmu (silny, wyraźny, słaby) i jego barwy.



Rys. 78. Dychroskop kalcytowy (wg MAŚLAN-KIEWICZA, 1982)

Dychroskop może pracować, opierając się na tzw. filtrze dychroskopowym (filtr Hannemanna). Jest to element optyczny zestawiany z dwu połówek polaroidów. Zostały one dopasowane do siebie w taki sposób, że ich płaszczyzny polaryzacji są wzajemnie prostopadłe (rys. 79).



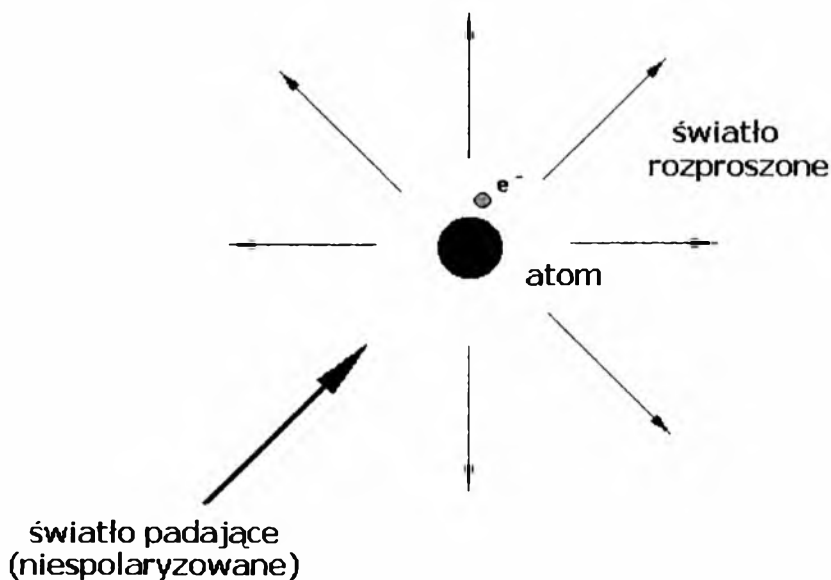
Rys. 79. Dychroskop polaroidowy (wg READA, 1991)

wania wychodzącego z kryształu, która w każdej z połówek filtru nie jest równoległa do jej płaszczyzny polaryzacji. W rezultacie, jeśli kryształ jest pleochroiczny, ujawnia różnicę barwy lub odcieni barwy w każdej z połówek filtru.

Kryształy silnie pleochroiczne można obserwować za pomocą pojedynczego polaroidu, dokonując obrotu polaroidu (około 90°), przez który oglądany jest kryształ. Widać raz jeden promień, a raz drugi promień spolaryzowany wychodzący z kryształu. Każdy z nich będzie miał nieco inną barwę. Ten sam efekt osiąga się przez obrót kryształem.

13. Rozpraszanie światła w kryształach

Zjawisko rozpraszania światła było eksperymentalnie zbadane przez Tyndalla i ujęte w równania przez Rayleigha, które to równania w odniesieniu do kryształów zostały uzupełnione przez Feynmana. Rozproszenie zostaje wywołane przez pobudzenie elektronów w atomach cząsteczek do wykonywania drgań, czyli że pod wpływem pola elektrycznego padającej fali świetlnej w atomach cząsteczek indukowane są dipole elektryczne wykonujące drgania wymuszone z częstotliwością padającej fali. Drgający dipol stanowi źródło promieniowania w postaci światła rozproszonego (rys. 80).



Rys. 80. Rozpraszanie światła przez atom

Jeśli światło padające jest niespolaryzowane, a cząsteczki rozpraszające są rozłożone regularnie, to natężenie wiązek rozproszonych od poszczególnych cząsteczek wzajemnie się znosi. Teoretycznie

zatem doskonały kryształ nie powinien rozpraszać światła, gdyż jego atomy, jony czy molekuly są rozmieszczone regularnie w sieci krystalicznej. Takie rozmieszczenie powoduje, że wektory elektryczne stowarzyszone z promieniami świetlnymi oscylują bez przerwy i dają statystycznie wynik zerowy. Jednak doświadczenie uczy, że wszystkie kryształy dokonują pewnego rozproszenia światła. Rozproszenie to jest widowym skutkiem lokalnych fluktuacji gęstości rozmieszczenia atomów w kryształach, intensywność zaś rozproszenia światła w kryształach stanowi sumę fluktuacji cząstkowych. Ilość światła podlegającego rozproszeniu w określonym kierunku stanowi sumę wszystkich możliwych fluktuacji cząstkowych występujących w tym kierunku.

W przypadku nieregularnej lub niejednorodnej struktury wewnętrznej minerału, gdy wielkość elementów składowych nie odpowiada warunkom ugięcia (warunkiem ugięcia światła jest struktura regularna o elementach długości 100—400 nm), światło nie ulega dyfrakcji. Może natomiast ulec rozproszeniu, tzn. wchodząc do minerału z określonego kierunku, odchyła się w różnych kierunkach na tzw. centrach rozpraszania, które stają się źródłem nowych fal świetlnych rozchodzących się we wszystkich kierunkach, a więc nie tylko w kierunku wiązki padającej. Dzięki temu światło rozproszone staje się widoczne dla obserwatora patrzącego z boku. Jednocześnie natężenie wiązki padającej maleje szybciej, niżby to wynikało tylko z absorpcji. Zjawisko to może być odpowiedzialne zarówno za wykreowanie barwy, jak i za różnorodne dodatkowe efekty optyczne. Jego charakter i przebieg zależą od ilości, wielkości i formy centrów rozpraszania. W związku z tym wyróżnia się:

- rozpraszanie typu *Rayleigh* — centra rozpraszania mają wielkość mniejszą od długości fal świetlnych (wliczając w to centra rozpraszania wielkości molekularnej) i są rozmieszczone nieregularnie; gdy światło napotyka te centra rozpraszania, fale o większej energii (krótsze) są rozpraszane mocniej niż fale o mniejszej energii (dłuższe) i w rezultacie światło fioletowe jest rozpraszane 9–16 razy mocniej niż światło czerwone; minerał rozpraszający światło w ten sposób uzyska barwę pomarańczowoczerwoną w świetle przechodzącym, a niebieskofioletową przy obserwacji w kierunku prostym do kierunku padającego światła;
- rozpraszanie typu *Mie* — centra rozpraszania mają wielkość porównywalną z długością fal świetlnych i są rozmieszczone nieregularnie; teorię Mie stosuje się do minerałów zawierających wtrącenia metaliczne; rozpraszanie to jest wybiórcze w związku z wybiórczą zdolnością odbijania światła przez wtrącenia metaliczne, np. koloidalnego złota;
- rozpraszanie typu *kwarcu mlecznego* — centra rozpraszania są

większe od długości fal świetlnych i rozmieszczone nieregularnie; rozpraszanie dotyczy w takim samym stopniu wszystkich odcinków widma widzialnego; w efekcie rekombinowane światło ma barwę białą; ten efekt często występuje w minerałach zawierających liczne bezbarwne wtrącenia ciekłe, gazowe i stałe oraz mikropeknięcia.

14. Dyfrakcja światła w kryształach

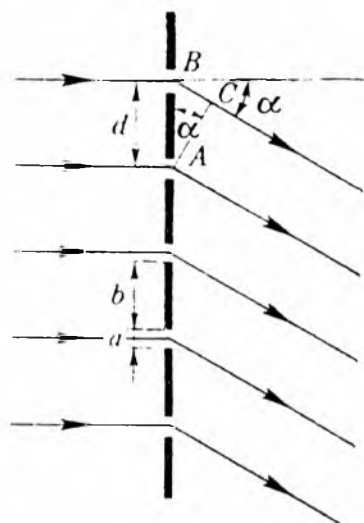
Dyfrakcja światła, czyli jego ugięcie, polega na tym, że światło natrafiając na bardzo małe lub wąskie przeszkody, czy też przechodząc przez niewielkie otwory lub szczeliny, wyraźnie odchyła się od prostoliniowości rozchodzenia się. Przejawem dyfrakcji jest charakterystyczne rozmycie granicy cienia i światła oraz pojawienie się prążków interferencyjnych. Skutkiem tego jest brak cienia wąskich lub punktowych przedmiotów, np. napowietrznych energetycznych linii przesyłowych. Dyfrakcja światła występuje tym silniej, im bardziej rozmiary przeszkody lub otworu są zbliżone do długości uginanej fali. Wszystkie zjawiska dyfrakcyjne stosują się do twierdzenia Babinet'a, według którego otwór czy przesłona tego samego kształtu i tej samej wielkości dają identyczny obraz dyfrakcyjny. Zjawiska dyfrakcji światła należą do najbardziej zawiłych i skomplikowanych zjawisk optycznych występujących w praktyce zawsze wtedy, kiedy mamy do czynienia z prostoliniowym rozchodzeniem się światła wokół przedmiotów względnie małych, przy małych kątach zbieżności wiązek świetlnych, przy długich drogach optycznych promieni itp.

Zjawiska dyfrakcyjne można podzielić na dwie grupy, zależnie od geometrii wiązek światła. Jest to dyfrakcja:

- fal płaskich, czyli dyfrakcja Fraunhofera, gdy zarówno źródło światła jak i ekran, na którym otrzymujemy obraz dyfrakcyjny, znajdują się w odległości nieskończonej od przeszkody wywołującej ugięcie światła; obserwuje się ją w głównej płaszczyźnie ogniskowej soczewki zbierającej falę płaską;
- fal sferycznych, czyli dyfrakcja Fresnela, gdy przynajmniej jedna z tych wielkości jest skończona; obserwuje się ją bezpośrednio, bez stosowania jakichkolwiek systemów optycznych.

Wśród zjawisk dyfrakcyjnych Fraunhofera największe znaczenie praktyczne ma ugięcie światła przez siatki dyfrakcyjne. Siatkę dyfrakcyjną tworzy szereg szczelin o jednakowej szerokości, ułożonych w równych odstępach jedna od drugiej i przedzielonych nieprzezroczystymi przegrodami. Odległość identycznych punktów sąsiednich

siatki wynosi d i nazywa się ją stałą siatki dyfrakcyjnej. Gdy na siatkę dyfrakcyjną pada wiązka promieni równoległych o długości fali równej λ , wówczas z powodu nikłej szerokości szczelin na każdej z nich nastąpi ugięcie światła (rys. 81).



Rys. 81. Ugięcie światła przez siatkę dyfrakcyjną
 a — szerokość szczeliny, b — szerokość przesłony;
 α — kąt ugięcia światła, d — stała siatki dyfrakcyjnej;
 A, B, C — wierzchołki trójkąta ugięcia

Fale ugięte są spójne, wobec czego będą interferować, tzn. w pewnych kierunkach się wzmacniać, a w innych osłabiać, przy czym kierunki te będą zależeć od długości fali uginanego światła (λ). Oznaczając przez φ kąt ugięcia promieni, a przez T różnicę dróg pomiędzy promieniami wychodzącymi z dwu sąsiednich szczelin, powstałą między nimi różnicę dróg możemy wyrazić zależnością:

$$T = d \sin \varphi.$$

Największe natężenie wiązki światła ugiętego będzie miało miejsce wtedy, kiedy ta różnica dróg będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali, tzn. gdy $T = K\lambda$, gdzie K oznacza liczbę całkowitą. W innych kierunkach wiązki ugięte wzajemnie się osłabiają. Jeśli na siatkę dyfrakcyjną pada światło monochromatyczne, to powstają prążki jednobarwne o różnej jasności, rozłożone symetrycznie po obu stronach prążka środkowego, położonego w osi wiązki padającej. Jeśli zaś na siatkę dyfrakcyjną pada wiązka światła białego, to przy ugięciu następuje jednoczesna jej dyspersja. Najsilniej są uginane fale czerwone, najslabiej — fioletowe, gdyż kąt ugięcia (φ) rośnie wraz z sinusem i zależy od długości fali (λ). Jest to charakterystyczne dla widma dyfrakcyjnego. Najprostszą siatkę dyfrakcyjną stanowi szklana płytka z regularnymi, równoległymi nacięciami. Rysy działają jak zasłony, odstęp między nimi — jak szczeliny.

Otrzymywanie za pomocą siatki dyfrakcyjnej obrazu dyfrakcyjnego jest możliwe tylko wtedy, kiedy stała siatki jest tego samego rzędu, co mierzona długość fali. Sieć krystaliczna minerałów zatem może być traktowana jak swoista siatka dyfrakcyjna dla promieniowania rentgenowskiego, gdyż długość fali promieniowania jest właśnie tego rzędu. Znalazło ono szerokie zastosowanie w badaniach struktur krystalicznych (w tzw. analizie rentgenowskiej).

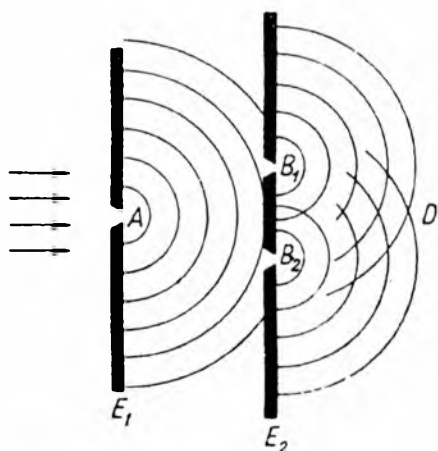
Zamiast siatek dających widma ugięte w świetle przechodzącym można też stosować siatki dyfrakcyjne odbiciowe dające widma w świetle odbitym.

Siatki dyfrakcyjne najpowszechniej służą do otrzymywania widma ciągłego światła białego, głównie w analizie widmowej, np. w spektroskopach i spektrometrach, oraz do względnych i bezwzględnych pomiarów długości fali świetlnej.

15. Interferencja światła w kryształach

Zjawisko nakładania się wiązek świetlnych nazywa się interferencją. Na ogół interferencja występuje tylko w przypadku wiązek spójnych (koherentnych), czyli pochodzących z jednego źródła punktowego, rozdzielonych przez odbicia, załamania lub ugięcia. Wiązki pochodzące z dwóch źródeł lub z różnych punktów źródła rozciągniętego przeważnie są niespójne, ponieważ poszczególne atomy promieniają ciągi fal przesunięte w fazie o przypadkowe wartości. Jedynym rozciągniętym źródłem światła dającym wiązki spójne jest laser. Interferencja światła nie występuje w przypadku fal spolaryzowanych, o ile ich płaszczyzny polaryzacji są wzajemnie prostopadłe.

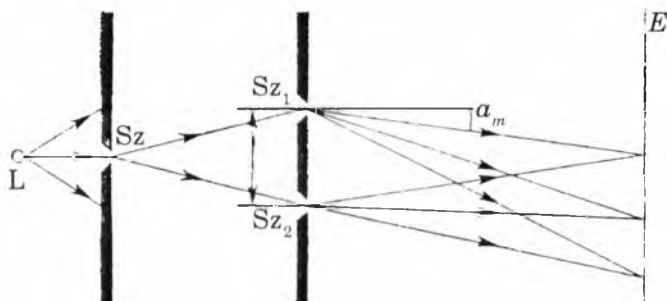
Istotę interferencji dobrze ilustruje doświadczenie T. Younga z 1807 roku. W eksperymencie tym interferują wiązki światła ugięte na dwu szczelinach (rys. 82, 83). Jeśli emitowane światło jest monochromatyczne, na ekranie są widoczne, ułożone na przemian, jasne i ciemne prążki, czyli tzw. prążki interferencyjne.



Rys. 82. Doświadczenie Younga

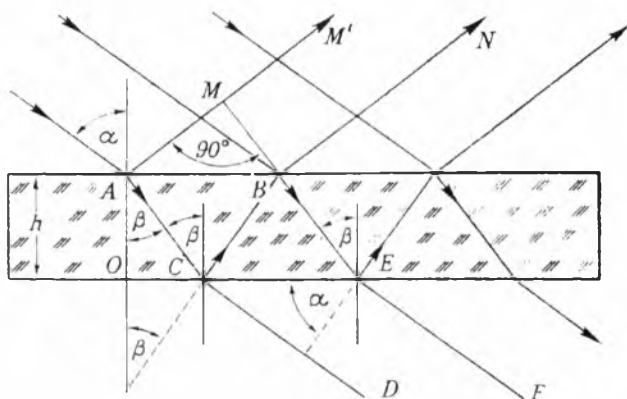
A — pierwotne źródło fal kulistych, B_1 , B_2 — wtórne źródła fal kulistych, D — punkty interferencji fal

wygaszenie światła w określonym punkcie ekranu zależy od różnicy dróg optycznych obu interferujących wiązek światła dochodzących do tego punktu. Jeżeli różnica dróg optycznych jest nieparzystą wielokrotnością połowy długości fali użytego światła, następuje wygaszenie (zniesienie), jeżeli parzystą — następuje maksymalne rozświetlenie (wzmocnienie). Taki sam efekt osiąga się w przypadku zastąpienia ugięcia załamaniem lub odbiciem. Jeśli emitowane światło jest białe, to z powodu zależności warunku interferencji od długości fali występują prążki barwne.



Rys. 83. Schemat doświadczenia Younga
L — źródło światła, Sz — szczelina w pierwszej przysłonie,
Sz_{1,2} — szczeliny w drugiej przysłonie, E — ekran

Zjawisko interferencji światła zachodzi bardzo często, przede wszystkim przy odbiciu i załamaniu światła w cienkich warstewkach (płytkach), czemu towarzyszy zwykle bardzo wydatny efekt barwny. Może być także konsekwencją dyfrakcji światła w strukturze kryształu.



Rys. 84. Interferencja światła w warstewce płaskorównoległej
M, N — promienie światła odbitego, D, F — promienie światła załamane-
go, α — kąt padania promieni świetlnych, β — kąt załamania
promieni świetlnych, h — grubość warstewki płaskorównoległej

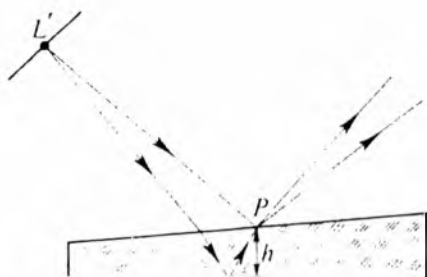
W warstewce płaskorównoległej (rys. 84) wytworzona różnica dróg (T) zależy od grubości płytki (d), jej współczynnika refrakcji (n)

i kąta padania światła (α) lub kąta załamania światła (β) o długości λ w myśl wzorów:

$$T = 2dn \cos\beta - 1/2 \lambda,$$

lub

$$T = 2d \sqrt{(n^2 - \sin^2\alpha)} - 1/2 \lambda.$$



Rys. 85. Interferencja światła w warstwie klinowej

h — grubość warstewki klinowej, L' — źródło światła

W warstewce klinowatej, tzn. o zmiennej grubości (rys. 85), wytworzona różnica dróg (T) zależy od grubości płytki (d), jej współczynnika refrakcji (n) i kąta padania światła (α) lub kąta załamania światła (β) o długości λ w myśl wzorów:

$$T = 2dn \cos\beta + 1/2 \lambda,$$

lub

$$T = 2d \sqrt{(n^2 - \sin^2\alpha)} + 1/2 \lambda.$$

Jeśli kąt padania światła jest stały, a grubość cienkiej warstwy zmienna, powstają tzw. prążki interferencyjne równej grubości, widoczne w pobliżu powierzchni warstwy. Powstałe prążki interferencyjne odpowiadają punktom, w których grubość cienkiej warstwy jest jednakowa. Natomiast przy stałej grubości cienkiej warstwy i różnych kątach padania światła powstają prążki interferencyjne równego nachylenia odpowiadające promieniom o jednakowym kącie nachylenia. Jeśli kąt, który tworzą ze sobą powierzchnie warstwy klinowej, jest bliski zera, to odległości między kolejnymi prążkami są duże i w konsekwencji widoczne są odpowiednio szerokie smugi barwne, czyli tzw. barwy cienkich błonek, np. cienkiej warstwy cieczy lub gazu między przezroczystymi płytkami (mikrospękania i łupliwość przezroczystego kryształu wypełnione cieczą lub gazem; można je wytwarzać także sztucznie w celu uatrakcyjnienia wyglądu kryształu).

Światło białe, w którym występują wszystkie możliwe długości fal widma widzialnego, będzie interferencyjnie wygaszone tylko częściowo. Wygaszenie bowiem dotyczy tylko niektórych długości fal spełniających warunek interferencji wygaszającej, gdy tymczasem

inne, spełniające warunek interferencji wzmacniającej, będą w tym samym momencie interferencyjnie wzmocnione.

Na podstawie barwy powstałej w cienkiej warstwie w wyniku interferencji światła białego można ocenić jej grubość (tab. 2).

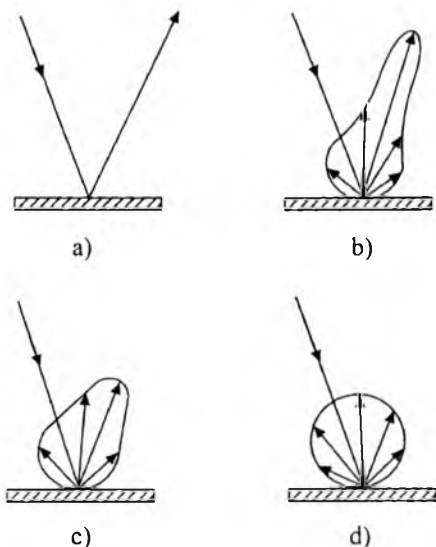
Tabela 2

Barwy cienkich płytek w świetle białym

Grubość warstwy [nm]	Barwa światła przechodzącego	Barwa światła odbitego
0	biała	czarna
40	białokremowa	ciemnoszara
100	białożółtawa	szara
160	brunatnawobiała	szaroniebieskawa
220	brunatnożółta	jasnoszara
235	brunatna	białozielonkawa
260	jasnoczerwona	biała
270	karminowa	białożółtawa
275	karminowobrunatna	bladożółta
280	ciemnofioletowa	słomkowożółta
305	indygo	jasnożółta
330	niebieska	żółta
430	niebieskoszara	żółtobrunatna
505	niebieskozielona	pomarańczowa
555	bladozielona	czerwona
560	żółtozielona	ciemnoczerwona
565	jasnozielona	purpurowa
575	zielonożółta	fioletowa
590	żółta	indygo
665	pomarańczowa	niebieska
725	brunatnopomarańczowa	zielononiebieska
745	karminowa	zielona
825	purpurowa	jasnozielona
840	purpurowofioletowa	zielonożółta

16. Odbicie światła przez kryształy

Światło padając na granicę ośrodków różniących się prędkością rozchodzenia się fal elektromagnetycznych, powoduje, że oprócz promienia załamane go powstaje promień odbity. Kąt zawarty między normalną do granicy ośrodków i kierunkiem rozchodzenia się fali odbitej nosi nazwę kąta odbicia. Jeśli powierzchnia odbijająca światło jest płaska i odpowiednio gładka, wypolerowana (nierówności mniejsze od długości fali użytego światła), to fala przy odbiciu nie ulega ani zakłóceniu, ani rozproszeniu. Jeśli powierzchnia odbijająca nie jest równa, to fala odbita różni się od fali padającej, ponieważ przy odbiciu zachodzi rozpraszanie (rys. 86).



Rys. 86. Rozkład światła przy odbiciu od powierzchni
a) doskonale gładkiej, b), c), d) o różnym stopniu nierówności

Zdolność odbijająca powierzchni granicznej (R — refleksyjność), czyli stosunek natężenia światła odbitego (I_0) do natężenia światła padającego (I_p) niekiedy zależy bardzo silnie od długości fali użytego światła:

$$R = I_o / I_p$$

(iloraz ten mnoży się zwykle przez 100, podając wartość w procentach).

W metalach występuje selektywne odbicie światła związane z absorpcją przez metal pewnej lub pewnych długości fal elektromagnetycznych, co przejawia się charakterystycznym zabarwieniem metalu.

Zjawiska odbicia fal elektromagnetycznych ilościowo zostały opisane przez A.J. Fresnela w 1823 roku (tzw. wzory Fresnela).

Gdy światło pada prostopadłe (kąt padania $\alpha = 0^\circ$) na granicę ciała izotropowego, pochłaniającego równomiernie i nieznacznie składowe widma świetlnego (niska absorpcja), wtedy natężenie promieniowania odbitego nie zależy od kierunku drgań względem płaszczyzny zawierającej wiązkę padającą i odbitą. Refleksyjność światła jest tylko funkcją współczynnika refrakcji ośrodka odbijającego i ma postać:

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2,$$

gdzie:

R — refleksyjność ośrodka,
 n — współczynnik refrakcji tego ośrodka.

Na przykład dla szkła, którego $n = 1,5$, refleksyjność wynosi 0,04. Oznacza to, że na granicy powietrze/szkło odbiciu ulega 4% energii światła padającego. Z kolei w diamencie $n = 2,41$, $R = 0,171$, w sfale-rycie $n = 2,4$, $R = 0,17$, w piropie $n = 1,7$, $R = 0,07$, w kwarcu $n = 1,55$, $R = 0,045$. Wynika stąd, że minerały o $n > 1$ tym silniej odbijają światło, im wyższy jest ich współczynnik refrakcji.

Dla minerałów i ciał silnie absorbujących światło konieczne jest uwzględnienie współczynnika absorpcji światła (K). Refleksyjność takich minerałów wyraża się wtedy wzorem:

$$R = (n - 1)^2 + K^2 / (n + 1)^2 + K^2,$$

gdzie:

R — refleksyjność ośrodka,
 n — współczynnik refrakcji ośrodka,
 K — współczynnik absorpcji światła ośrodka.

Refleksyjność ciał o jednakowych współczynnikach refrakcji jest tym większa, im większa jest ich absorpcja światła. Minerały nieprzezroczyste zatem odbijają światło silniej niż minerały przezroczyste o takim samym współczynniku refrakcji.

Wzory Fresnela przybierają inną postać w przypadku, gdy drgania wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej światła padającego zachodzą równolegle (\parallel), a inną, gdy drgania wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej zachodzą prostopadłe (\perp) do

płaszczyzny padania wyznaczonej przez promień padający (α), odbity (α') i załamany (β).

$$R_{\perp} = \sin^2(\alpha - \beta) / \sin^2(\alpha + \beta),$$

$$R_{\parallel} = \operatorname{tg}^2(\alpha - \beta) / \operatorname{tg}^2(\alpha + \beta),$$

gdzie:

R — stosunek natężenia promienia odbitego do natężenia promienia padającego.

W kryształach anizotropowych refleksyjność zależy od kierunku. Można ją zobrazować i odwzorować za pomocą powierzchni jedno- i dwupowłokowych; w praktyce mineralogiczno-petrograficznej najczęściej stosuje się to pierwsze odwzorowanie.

Refleksyjność kryształów regularnych odwzorowuje kula. Dla kryształów regularnych przezroczystych (słabo absorbujących światło) refleksyjność odwzorowuje kula o promieniu $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$. Dla kryształów regularnych nieprzezroczystych (silnie absorbujących światło) refleksyjność odwzorowuje kula o promieniu $R = (n - 1)^2 + K^2 / (n + 1)^2 + K^2$.

Refleksyjność kryształów jednoosiowych optycznie odwzorowuje elipsoida obrotowa o półosiach:

$$R_{\omega} = (n_{\omega} - 1)^2 / (n_{\omega} + 1)^2,$$

$$R_{\epsilon} = (n_{\epsilon} - 1)^2 / (n_{\epsilon} + 1)^2 \quad \text{— w kryształach przezroczystych,}$$

$$R_{\omega} = (n_{\omega} - 1)^2 + K_{\omega}^2 / (n_{\omega} + 1)^2 + K_{\omega}^2,$$

$$R_{\epsilon} = (n_{\epsilon} - 1)^2 + K_{\epsilon}^2 / (n_{\epsilon} + 1)^2 + K_{\epsilon}^2 \quad \text{— w kryształach nieprzezroczystych.}$$

Elipsoida obrotowa refleksyjności kryształów jednoosiowych jest zorientowana w bryle geometrycznej kryształu identycznie do indykatrixy tego kryształu. Kryształy jednoosiowe, których refleksyjność $R_{\epsilon} > R_{\omega}$, są nazywane optycznie dodatnimi, a których refleksyjność $R_{\epsilon} < R_{\omega}$ — optycznie ujemnymi.

Refleksyjność kryształów dwuosiowych odwzorowuje w przybliżeniu elipsoida trójosiowa o półosiach:

$$R_{\alpha} = (n_{\alpha} - 1)^2 / (n_{\alpha} + 1)^2,$$

$$R_{\beta} = (n_{\beta} - 1)^2 / (n_{\beta} + 1)^2,$$

$$R_{\gamma} = (n_{\gamma} - 1)^2 / (n_{\gamma} + 1)^2 \quad \text{— w kryształach przezroczystych,}$$

$$114 \quad R_{\alpha} = (n_{\alpha} - 1)^2 + K_{\alpha}^2 / (n_{\alpha} + 1)^2 + K_{\alpha}^2,$$

$$R_{\beta} = (n_{\beta} - 1)^2 + K_{\beta}^2 / (n_{\beta} + 1)^2 + K_{\beta}^2,$$

$$R_{\gamma} = (n_{\gamma} - 1)^2 + K_{\gamma}^2 / (n_{\gamma} + 1)^2 + K_{\gamma}^2 \text{ — w kryształach nieprzezroczystych.}$$

Refleksyjność jest indywidualną cechą minerałów i ma duże znaczenie diagnostyczne. Dla określonego przekroju minerału wartość refleksyjności obrazuje odpowiedni przekrój bryły odwzorowującej, który może być kołem lub elipsą. W praktyce mineralogiczno-petrograficznej refleksyjność minerałów określa się zwykle empirycznie, procentowo, zależnie od długości fali użytego światła monochromatycznego. Często zadowalające jest już określenie przybliżonej wartości tego parametru, co uzyskuje się przez porównanie badanego ciała z wzorcem (z wykorzystaniem mikroskopu kruszcowego). Dokładniejszą ocenę refleksyjności można uzyskać, stosując fotometryczny pomiar światła odbitego. W tym przypadku błąd pomiaru nie przekracza 5—10%. Najdokładniejsze wyniki daje zastosowanie ogniwa fotoelektrycznego skalibrowanego wzorcem. Błąd pomiaru nie przekracza wtedy 0,5%.

Refleksyjność minerałów anizotropowych, jak już wspomniano wcześniej, zależy od kierunku padania wiązki światła. Wraz ze zmianą kierunku padania światła zaznacza się zatem zmiana natężenia światła odbitego. Różnica natężeń światła odbitego, przez analogię do dwójłomności, została określona jako dwójodbicie (zwane dawniej także pleochroizmem refleksyjności) i oznaczona symbolem ΔR . Obecnie pod nazwą pleochroizmu refleksyjnego rozumie się wywołane dwójodbiciem zmiany barwy minerału.

Dwójodbicie kryształów jednoosiowych przezroczystych wyraża się wzorem:

$$\Delta R = R_{\epsilon} - R_{\omega}.$$

Dwójodbicie ma w tych kryształach znak dodatni lub znak ujemny. W kryształach jednoosiowych dodatnich dwójodbicie ma znak dodatni, a w kryształach ujemnych ma znak ujemny.

Dwójodbicie kryształów dwuosiowych przezroczystych wyraża się wzorem:

$$\Delta R = R_{\gamma} - R_{\alpha}.$$

Dla charakterystyki optycznej kryształów nieprzezroczystych konieczne jest uwzględnienie dwójabsorpcji światła (ΔK), która wynosi odpowiednio:

$$\Delta K_I = K_{\epsilon} - K_{\omega} \text{ — w kryształach nieprzezroczystych jednoosiowych,}$$

$$\Delta K_{II} = K_{\gamma} - K_{\alpha} \text{ — w kryształach nieprzezroczystych dwuosiowych.}$$

Wizualna ocena dwójodbicia dobrze się zgadza z obliczonymi wartościami względnego dwójodbicia (Δr), mniej z obliczoną wartością dwójodbicia (ΔR).

Względne dwójodbicie wyraża się następującymi wzorami: w kryształach jednoosiowych optycznie

$$\Delta r = 100 [2 \Delta R / R_e + R_o],$$

w kryształach dwuosiowych optycznie:

$$\Delta r = 100 [2 \Delta R / R_y + R_o].$$

Kierunkowe odbicie światła jest nazywane połyskiem. Jest to właściwość powierzchni odbijających światło. Połysk powoduje powstanie na niej błysków i obrazów odbijanych przedmiotów. Intensywność połysku zależy nie tylko od natężenia światła padającego, współczynnika refrakcji i absorpcji materiału odbijającego światło, lecz także od stanu powierzchni odbijającej światło. Powierzchnie gładkie, jednorodne, bez defektów, wykazują intensywniejszy połysk, gdyż w mniejszym stopniu rozpraszają padające promieniowanie. W skrajnym przypadku może nastąpić odbicie zwierciadlane (np. lustro). Częściej jest to odbicie w różnym stopniu dyfuzyjne; w skrajnym przypadku jest całkowicie dyfuzyjne, np. biały papier (rys. 86). W mineralogii i gemmologii wyróżnia się następujące rodzaje połysku:

- diamentowy, charakterystyczny dla niektórych minerałów, np. diamentu, sfalerytu,
- metaliczny, typowy dla wielu minerałów kruszczowych, np. pirytu,
- półmetaliczny, mniej intensywny od metalicznego, charakterystyczny dla niektórych minerałów rudnych, np. hematytu,
- szklisty, przypominający połysk czystego szkła, np. kwarc,
- tłusty (woskowy), przypominający połysk powierzchni natłuszczonych, np. bursztyn,
- perłowy, przypominający połysk masy perłowej, np. perła,
- jedwabisty, przypominający połysk jedwabnej tkaniny, np. azbest-serpentyt,
- matowy (ziemisty), oznaczający prawie całkowity brak połysku, np. ziemiste skupienia minerałów.

Połysk określa się na świeżych przełamach lub na ścianach kryształu, które nie uległy wtórnym przeobrażeniom. W oznaczeniach połysku nie bierze się pod uwagę barwy kryształu.

17. Barwa kryształów

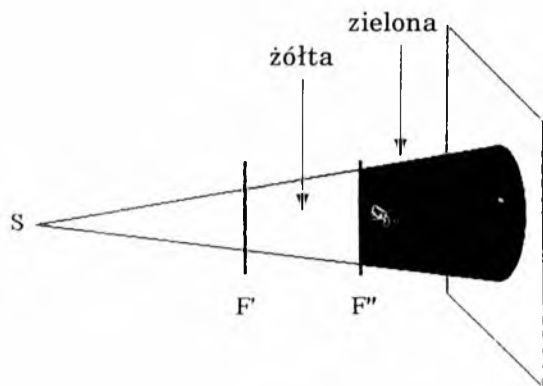
Światło przenikając przez różne ośrodki, ulega częściowemu lub całkowitemu pochłanianiu (absorpcji) i rozpraszaniu. Czasem dołączają także inne zjawiska optyczne, takie jak dyfrakcja, interferencja, czy dyspersja (w minerałach pseudochromatycznych). Barwa kryształu może być również wynikiem selektywnego odbicia widzialnych fal elektromagnetycznych.

Gdy pochłanianie i rozpraszanie fal elektromagnetycznych widma widzialnego jest bardzo intensywne, ciało pozostaje nieprzezroczyste. Gdy zaś pochłanianie i rozpraszanie fal elektromagnetycznych jest niewielkie i równomierne w całym zakresie widma widzialnego, wówczas zaistniałe zmiany są niezauważalne — ciało nadal pozostaje bezbarwne i przezroczyste. Gdy pochłanianie i rozpraszanie fal elektromagnetycznych dotyczy tylko części widma widzialnego, ciało jest barwne, a powstała barwa jest dopełniająca do zaabsorbowanej części widma. Rozpraszanie i pochłanianie światła zwykle jest największe dla fal krótszych widma widzialnego.

Większość minerałów jest przezroczysta przynajmniej w płycie cienkiej (tak jest w krzemianach, glinokrzemianach, węglanach, chlorkach, siarczanach). Nieprzezroczyste są na ogół minerały kruszcowe (siarczki, arsenki, niektóre tlenki itp.). Część minerałów wykazuje właściwości pośrednie (wurcyt, sfaleryt, cynober itp.).

Minerały dzieli się też na barwne i zabarwione. Minerały barwne (idiochromatyczne) mają stałą, niezmienną barwę, którą zawdzięczają obecności pierwiastka będącego konstytucyjnym składnikiem minerału — malachit jest zielony, azuryt jest niebieski, piryt ma odcień złocisty, a cynober ma barwę czerwoną. Minerały zabarwione (allochromatyczne) zaś mają barwę wynikającą z obecności składnika niekonstytucyjnego minerału, np. defektów sieciowych typu centrów barwnych, chromoforów, drobnodispersyjnych pigmentów (kwarc może być różowy, fioletowy, żółty, czarny, brunatny, niebieski, czy zielony, a z kolei fluoryt może być fioletowy, zielony, biały, czerwony, niebieski albo brunatny). Spotyka się też barwy naleciałe, tworzące cienką powłokę barwnych

produktów przemiany na minerały. Powstaje ona wskutek różnorodnych procesów transformacji: utleniania, redukcji, karbonatyzacji, hydrolizy i innych. Minerale barwne od zabarwionych odróżnia się na podstawie rysy — bezbarwnej u minerałów zabarwionych i barwnej u minerałów barwnych. Minerale pseudochromatyczne zawdzięczają swoją barwną migotliwość (iryzację) interferencji światła odbitego od subtelnych, gęsto rozmieszczonych szczelinek łupliwości, gęsto rozmieszczonych powierzchni zrostu bliźniaczego bliźniaków polisyntetycznych, czy wydzielonych w kryształach faz rozmieszczonych w sposób geometrycznie uporządkowany (mikroperityty, łupliwość diallagowa). Barwa minerału może być spowodowana selektywnym odbiciem niektórych części widma widzialnego lub ich pochłonięciem. Bywa, że część widma fal elektromagnetycznych jest równocześnie silnie odbijana i pochłaniana. Tak jest w przypadku miedzi rodzimej i złota rodzimego.

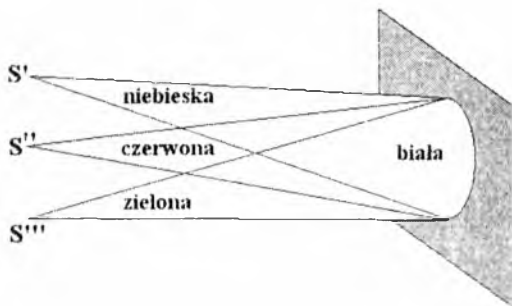


Rys. 87. Subtraktywne mieszanie barw
F' — filtr niebieski, F'' — filtr żółty, S — światło białe (wg ZAUSZNYCZ, 1959)

Barwa większości ciał naturalnych, w tym i minerałów, jest wynikiem subtraktywnego mieszania barw, czyli eliminacji pewnych długości fal elektromagnetycznych z widma widzialnego (rys. 87). Kryształ działa wtedy jak swoisty filtr świetlny, który pochłania określone długości fal elektromagnetycznych z widma światła białego. Możliwe jest także powstawanie tych samych barw w zupełnie inny sposób, a więc przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach trzech barw podstawowych (czerwonej, niebieskiej i zielonej). Proces ten nazywa się mieszaniem addytywnym (rys. 88). Jednak sytuacja taka zdarza się w świecie minerałów zdecydowanie rzadziej.

Minerały należą do tych rzadkich obiektów naturalnych, które długo zachowują swą barwę, zupełnie przeciwnie do kwiatów czy roślin płowięjących lub zmieniających wygląd w krótkim czasie. Barwne minerały były też pierwszymi trwałymi barwnikami wykorzystywanymi przez człowieka, np. tlenki żelaza czy lapis-lazuli. W początkowym okresie rozwoju mineralogii i gemmologii barwa była jedną z ważniejszych cech diagnostycznych minerałów.

Dość wcześnie zdano sobie jednak sprawę ze złożoności zagadnienia. Wskazywała na to wielość barw spotykanych w kryształach tego samego minerału, np. apatytu, turmalinu, korundu, berylu, topazu.



Rys. 88. Addytywne mieszanie barw
 S_1' — niebieskiej, S_1'' — czerwonej, S_1''' — zielonej (wg ZAUSZNICY, 1959)

Zaczęto myśleć, że pewne barwy są nie tyle związane z minerałem, co z obecnością w nim specyficznych, szczególnych zanieczyszczeń. Przez długi czas uważano, że określone zanieczyszczenie jest odpowiedzialne za powstanie określonej barwy, np. jony chromu są odpowiedzialne za barwę zieloną. Badania ostatnich dziesięcioleci pokazały jednak, że przyczyny tej samej barwy mogą być różne (NASSAU, 1983). Badania prowadzone ostatnio nad genezą barwy minerałów jednoznacznie wskazują, że jest wiele mechanizmów jej powstawania. Wyniki tych badań pozwalają już przewidywać pozytywne i negatywne skutki ingerencji człowieka w barwę minerału, czyli stosowanie rozmaitych procedur poprawiania barwy.

Barwa może być traktowana jako swoiste wrażenie wzrokowe powstałe na skutek wzajemnego oddziaływania trzech czynników:

- typu oświetlenia (właściwości źródła światła),
- percepcji wzrokowej (oka ludzkiego jako instrumentu optycznego),
- właściwości fizycznych kryształu, pozostających w określonych zależnościach i związkach z promieniowaniem elektromagnetycznym.

W zależności od typu oświetlenia, czy jest to światło dzienne, fluorescencyjne, czy żarowe — barwa kryształu może się znacząco zmieniać (efekt aleksandrytu). Co więcej, kryształ jako taki też modyfikuje na różne sposoby padające nań światło, zasadniczo przez absorpcję pewnej ilości światła i transmisję reszty tego światła. Obserwowana barwa odpowiada tym częściom widma widzialnego, które nie zostały pochłonięte. W odniesieniu do barw widmowych będą to barwy dopełniające (tab. 3). Udział kryształu w wytwarzaniu barwy jest bierny. Światło otrzymywane przez oko ludzkie zostaje przekształcone na wrażenie wzrokowe przez mózg. Nie jest do końca pewne, czy obiektywne wrażenie wzrokowe jest tak samo odbierane i traktowane przez wszystkich ludzi. Prawdopodobnie w pewnej części stanowi to indywidualną, osobniczą właściwość ludzkiego oka i mózgu.

Patologicznym, osobniczo uwarunkowanym genetycznie przejawem tego zjawiska jest np. daltonizm.

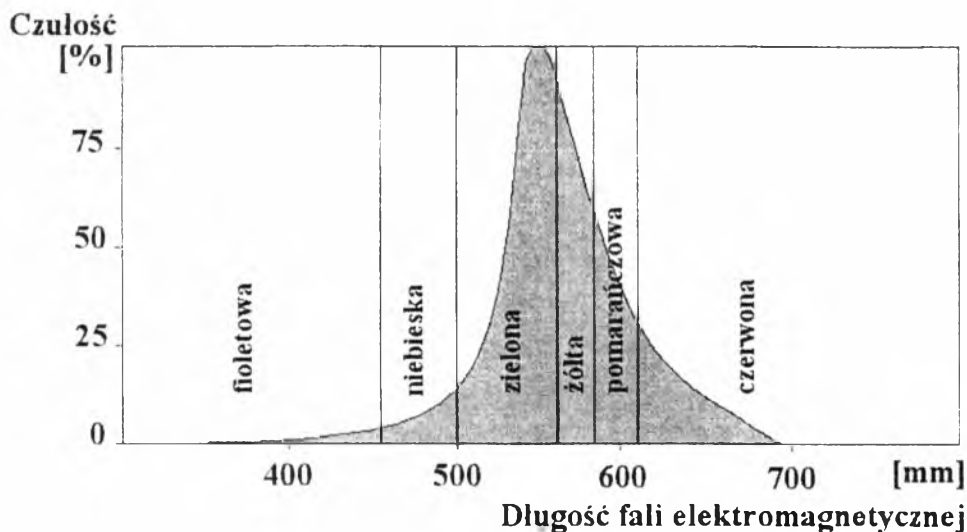
Tabela 3

Barwy dopełniające barw widmowych

Barwa widmowa	Barwa dopełniająca
Czerwona	niebieskozielona
Pomarańczowa	niebieska
Żółta	indygo
Zielona	purpurowa
Niebieska	pomarańczowa
Indygo	żółta
Fioletowa	zielonożółta

Zdolność percepcji wrażeń wzrokowych umożliwia obecność w siatkówce oka ludzkiego dwóch rodzajów komórek wrażliwych na światło — czopków i pręcików. Jeżeli intensywność oświetlenia jest szczególnie niska, to oko ludzkie odbiera wrażenia najprostsze, takie jak poczucie światła, intensywność, zróżnicowanie jego natężenia — jest to tzw. widzenie skotopowe (widzenie nocne). W odbieraniu wrażeń uczestniczą tylko pręciki siatkówki. Jeżeli intensywność oświetlenia jest nieco wyższa, to oko ludzkie nadal nie odbiera wrażeń barwnych. Wszystkie przedmioty wydają się szare w różnych odcieniach — jest to tzw. widzenie mezopowe (widzenie zmierzchowe). W wytwarzaniu wrażeń wzrokowych uczestniczą już jednocześnie czopki i pręciki siatkówki. Przy niedostatecznym oświetleniu kryształu występuje zjawisko tzw. indukcji przestrzennej barwy. Przejawia się ono zawsze zwiększeniem kontrastu i polega na uwypukleniu pewnej cechy kryształu w zestawieniu z inną, przeważnie przeciwną, np. barwy kryształu w zestawieniu z tłem o odmiennej barwie. W rezultacie kryształ barwy szarej widziany na białym tle wydaje się ciemniejszy i odwrotnie, ten sam kryształ oglądany na czerwonym tle wyda się szarozielony na skutek przybrania barwy zbliżonej do dopełniającej względem barwy tła. Właściwość indukcji przestrzennej barwy jest jednym ze skutków adaptacji oka do zaistniałych warunków obserwacji barwy. Dlatego ważne jest takie dobranie źródła światła i innych warunków obserwacji, by odpowiadały maksymalnej wrażliwości widmowej receptorów oka. W warunkach bardziej intensywnego oświetlenia odbierane są pełniejsze wrażenia, np. połysk, przezroczystość, struktura, a także barwa. Jest to tzw. widzenie fotopowe (widzenie dzienne). W wytwarzaniu wrażeń wzrokowych uczestniczą czopki. Każdy czopek zawiera jeden z trzech pigmentów podstawowych, których maksimum absorpcji

plasuje się w barwie czerwonej, niebieskiej lub zielonej. Postrzegana barwa jest wynikiem kombinacji odpowiedzi udzielonych przez każdy czopek stymulowany światłem. Oko ludzkie reaguje na barwy niejednokowo. Najbardziej jest wrażliwe na barwę zieloną (rys. 89). Warto zauważyć, że szczyt czułości oka ludzkiego pokrywa się ze szczytem natężenia promieniowania słonecznego rejestrowanego na powierzchni Ziemi. Zjawisko to tłumaczy się ewolucyjną adaptacją człowieka do życia w świetle słonecznym.



Rys. 89. Wrażliwość ludzkiego oka na barwy (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

Ocena barwy kryształu zatem opiera się na wrażeniu wzrokowym, które dotyczy postrzegania:

- **odcienia**, czyli odczuwalnego wizualnie kontrastu jakościowego między barwami; wrażenie wzrokowe, w którym rozróżnia się odcień, nazywane jest chromatycznym, a promieniowania odpowiadające tym wrażeniom to: fioletowe, niebieskie, zielone, żółte, pomarańczowe, czerwone i purpurowe; nazwa odcienia może być wyrażona w sposób dwuczłonowy, np.: pomarańczowożółty, fioletowoniebieski, żółtawozielony; odcień jest widziany wówczas, gdy obserwując wąskie pasma widma widzialnego i mieszaniny pasm skrajnych tego widma (fioletowa i czerwona), zwiększa się udział promieniowania krótkofalowego i równocześnie zmniejsza się udział długofalowego lub odwrotnie; oko ludzkie odróżnia około 150 odcieni barw; przeważnie w opisie barw kryształów wykorzystuje się około 30 odcieni (tab. 4); odcień bywa ustalany na podstawie wizualnego porównania z wzorcami naturalnymi lub syntetycznymi;

Najczęściej stosowane odcienie barw w opisie kryształów

Odcień barwy	Odcień barwy
Fioletowa	Żółta
Ciemnofioletowoniebieska	Pomarańczowożółta
Fioletowoniebieska	Pomarańczowożółta-żółtopomarańczowa
Jasnofioletowoniebieska	Pomarańczowa
Niebieska	Czerwonopomarańczowa
Bardzo lekko zielonawoniebieska	Czerwonopomarańczowa-pomarańczowoczerwona
Lekko zielonawoniebieska	Pomarańczowoczerwona
Zielonawoniebieska	Czerwona
Zielonawoniebieska-niebieskozielona	Lekko purpurowoczerwona
Niebieskawozielona	Purpurowoczerwona
Jasnoniebieskawozielona	Purpurowoczerwona-czerwonopurpurowa
Bardzo jasnoniebieskawozielona	Czerwonopurpurowa
Zielona	Purpurowa
Bardzo lekko żółtawozielona	Niebieskopurpurowa-purpurowoniebieska
Lekko żółtawozielona	
Żółtawozielona	
Żółtawozielona-zielonożółta	
Zielonawożółta	

- **nasycenia** (kolorytu), czyli stopnia czystości barwy wynikającego z wielkości udziału barwy widmowej (chromatycznej); istnieje wielka liczba barw mniej wyrazistych niż barwy widmowe (tzw. czyste); są one w różnym stopniu zbliżone do achromatycznej bieli; każdą z nich można otrzymać przez dodanie do barwy widmowej pewnej porcji światła białego (otrzymana barwa odbierana jest jako niezmienniona w odcieniu, ale bardziej błada); nasycenie barw określa się w skali sześciostopniowej, przy czym dzieli się je na barwy matowe (szare do brązowych) i barwy ostre (mocne do jaskrawych);
- **jasności** (natężenia), czyli wrażenia odbieranego jako osłabienie światła wysyłanego przez barwę bez zmiany jej nasycenia i odcienia; zmianę jasności można wywołać przez zmniejszenie ilości światła, np. oddalając źródło światła od kryształu; tę cechę określa się w skali jedenastostopniowej, przestrzegając znormalizowanych warunków badania (tab. 5).

Skale jasności i nasycenia barw kryształów

Skala jasności	Jasność kryształu	Nasycenie					
		barw matowych			barw ostrych		
		skala nasycenia					
		1	2	3	4	5	6
0	biały	brązowe lub szare	lekkobrazowe lub szare	bardzo lekkobrazowe	średniomocne	mocne	jaskrawe
1	bardzo, bardzo jasny						
2	bardzo jasny						
3	jasny						
4	średniojasny						
5	średni						
6	średniociemny						
7	ciemny						
8	bardzo ciemny						
9	bardzo, bardzo ciemny						
10	czarny						

Światło wnikające w kryształ może być potraktowane w różny sposób. Może być:

- odbite (refleksja),
- załamane (refrakcja),
- podwójnie załamane (dwójłomność),
- rozdzielone (dyspersja),
- ugięte (dyfrakcja),
- rozproszone (dyfuzja),
- pochłonięte (absorpcja)
- przepuszczone (transmisja).

Chociaż absorpcję uznaje się za najważniejszy czynnik kształtujący barwę kryształów, to także inne zjawiska mają istotny wpływ na kształtowanie się ich barwy. Na przykład bezbarwny opal, który nie absorbuje światła, może wytworzyć atrakcyjną barwę wskutek ugięcia promieni świetlnych na elementach teksturalnych opalu (patrz: efekt opalizacji). Absorpcję kryształu przeważnie warunkują najbardziej elementarne i jednocześnie najmniejsze składniki kryształu, np. domieszki jonów metali (chromofory) lub grupy atomów. Większe struktury kryształu, takie jak krypto- lub mikropertyty w skaleniach potasowych albo regularnie rozmieszczone wtrącenia o określonym kształcie w plagioklazach, albo też bardzo drobna oddzielność w niektórych piroksenach też mogą być w wielu wypadkach odpowiedzialne za formowanie się barwy kryształu. W strukturach tych barwę warunkuje głównie ich wielkość i forma. W kształtowa-

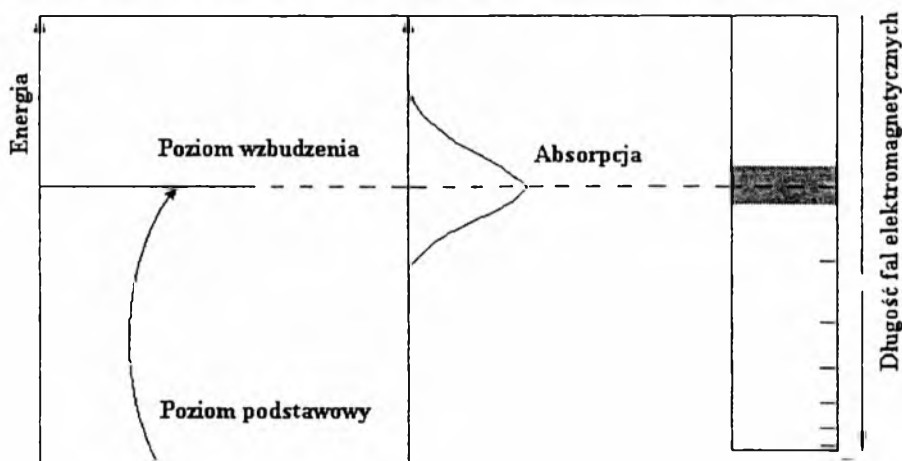
niu się barwy niektórych kryształów mają one nawet większe znaczenie niż skład chemiczny.

Współczesne badania udowodniły istnienie pięciu zasadniczych przyczyn odpowiedzialnych za formowanie się barwy minerałów:

- 1) chromofory (jony metaliczne),
- 2) transfer ładunków,
- 3) centra barwne,
- 4) aktywne pasma energetyczne,
- 5) efekty optyczne.

17.1. Chromofory

Chromofory są to jony wykazujące zdolność absorpcji promieniowania świetlnego. Ładunek elektryczny jonu jest nazywany jego stanem walencyjnym i wyraża się go przez znak oraz liczbę przypisaną do symbolu chemicznego atomu, np. Fe^{2+} dla jonu żelaza, który ma o dwa elektrony za mało w stosunku do liczby protonów znajdujących się w jego jądrze, lub O^{2-} dla jonu tlenu, który ma o dwa elektrony za dużo w stosunku do liczby protonów znajdujących się w jego jądrze. Przyjmuje się, że elektrony są w stałym ruchu wokół jądra, w specyficznej przestrzeni zwanej orbitalami. Określona liczba elektronów rozmieszczonych na orbitalach różnie oddalonych od jądra i pozostających w nieustannym ruchu wokół niego reprezentuje pewien określony



Rys. 90. Stan energetyczny chromoforu po absorpcji promieniowania elektromagnetycznego (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

poziom energii tego jonu. Absorpcja światła następuje wówczas, gdy przejście promienia świetlnego wywołuje przemieszczenie elektronu lub elektronów z jednej orbitali — o niższej energii, na inną — o wyższej energii. Zmiana energii jonu podczas absorpcji jest równa energii zaabsorbowanego światła. Kiedy elektron zaabsorbuje światło, to zmieni orbitalę na wyżej energetyczną. W rezultacie przechodzi ze stanu walencyjnego (poziom podstawowy) w stan wzbudzenia (poziom wzbudzenia) (rys. 90). Pochłoniętych w ten sposób fal elektromagnetycznych zabraknie jednocześnie w widmie światła przenikającego przez kryształ. Dobrze dokumentuje to widmo spektroskopowe lub spektrofotometryczne takiego kryształu (rys. 91). Stan wzbudzenia jest stanem metastabilnym i elektron dąży do powrotu do stanu walencyjnego. Może się to dokonać na dwa sposoby. W większości przypadków elektron oddaje energię sieci krystalicznej kryształu pod postacią wibracji atomowych (ciepło), czasem jednak przynajmniej część energii pozyskanej przez wzbudzenie jest oddawana w formie światła (luminescencja).



Rys. 91. Widmo absorpcji szmaragdu z zakresu widzialnego

Ponieważ elektron nie może wyemitować więcej energii niż zaabsorbował, emisja (luminescencja) będzie energetycznie równa (lub niższa) poziomowi energii zaabsorbowanej. Znaczy to, że długość fal świecenia luminescencyjnego nie może być mniejsza od fali światła zaabsorbowanego. Dlatego też chcąc pobudzić świecenie (luminescencję) kryształów, używa się przeważnie promieniowania o wyższej energii niż widmo widzialne, np. ultrafioletu. Podczas tych wszystkich przemian elektron nie opuszcza nigdy chromoforu. W rzeczywistości stosunkowo niewiele jonów może absorbować światło. Do najczęściej spotykanych należą: tytan (Ti), wanad (V), chrom (Cr), mangan (Mn), żelazo (Fe), kobalt (Co), nikiel (Ni) i miedź (Cu), rzadziej są to: cer (Ce) lub uran (U). W większości przypadków różne jony metali wytwarzają różne barwy. W ten sposób w tym samym mineralu barwy wytwarzane przez jony żelaza będą różne od barw generowanych przez jony chromu. Przykładem może być spinel, któremu Fe^{2+} nadaje barwę niebieskawą, podczas gdy Cr^{3+} jest odpowiedzialny za barwę czerwoną. Barwa spowodowana obecnością chromoforów w kryształach bywa też często wypadkową wpływu wywieranego przez różne chromofory.

Czynniki, które mają istotny wpływ na kształtowanie się barwy kryształu wywołanej przez chromofory, to:

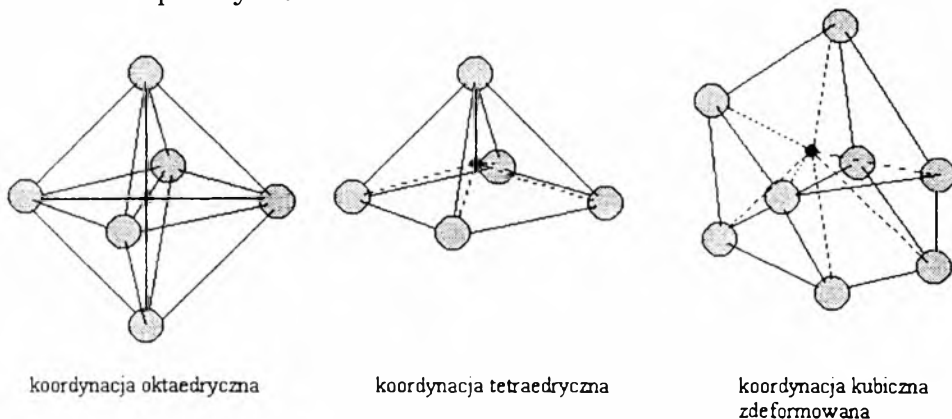
Walencyjność (wartościowość) chromoforu. Wpływa na odcień, nasycenie i jasność barwy kryształu. U większości pierwiast-

ków jest możliwych wiele wartościowości. Jednak tylko niektóre z nich są istotne z punktu widzenia kształtowania się barwy kryształów. Na przykład walencyjność manganu zawiera się w przedziale od Mn^0 do Mn^{7+} , jednak w kryształach najczęściej spotyka się tylko Mn^{2+} i Mn^{3+} . I tak, beryl zawierający Mn^{2+} wykazuje delikatną barwę różową (morganit), podczas gdy beryl zawierający Mn^{3+} jest intensywnie czerwony (beryl czerwony). Różna walencyjność jonów tego samego pierwiastka jest więc odpowiedzialna za różne barwy tego samego minerału. Powody tych różnic objaśnia się tylko na gruncie mechaniki kwantowej. Modyfikując walencyjność jonów tkwiących w strukturze określonego kryształu różnymi metodami, można wywierać znaczący wpływ na ukształtowanie się jego barwy. Procedury takie znane są od dawna pod ogólną nazwą metod poprawiania barwy (traktowania barwy, waloryzacji barwy, korekty barwy, upiększania itp.). Na przykład jon Fe^{3+} może być przekształcony w jon Fe^{2+} przez wygrzanie w środowisku redukcyjnym, transformując tym samym beryl zielony w beryl niebieski (akwamaryn). Promieniowanie wysokoenergetyczne (np. promieniowanie rentgenowskie, promieniowanie gamma) wywołuje efekt przeciwny do ogrzewania, usuwając elektrony z orbitali; napromieniowany beryl niebieski (akwamaryn) przekształca się w beryl żółcistożółty w wyniku przekształcenia jonów Fe^{2+} w Fe^{3+} . Podobnie postępuje się w produkcji np. syntetycznego ametystu, gdy używa się wysokoenergetycznego promieniowania do przekształcenia Fe^{3+} w Fe^{4+} , niezbędnego do wytworzenia barwy ametystowej. W rezultacie barwa kryształów powodowana chromoforami (jony metali) może być zmieniona tylko zmianą ich walencyjności.

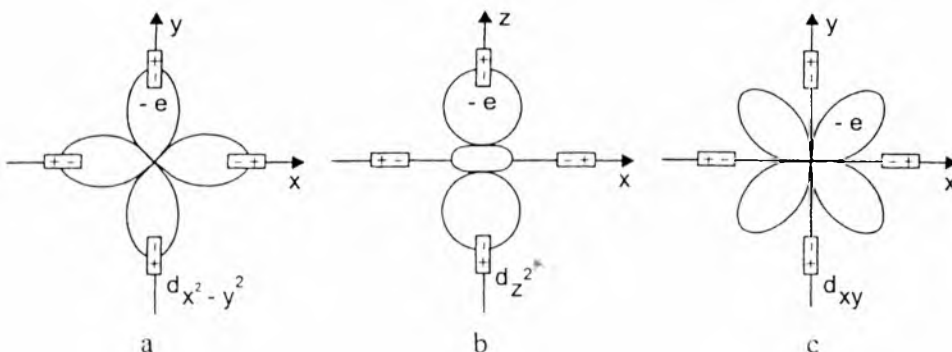
Natura atomów sąsiadujących z chromoforem. Chociaż walencyjność chromoforu jest bardzo ważna w formowaniu się barwy minerału, to niemniej ważne jest jego otoczenie. W większości najczęściej spotykanych minerałów chromofor odpowiedzialny za barwę jest otoczony przez jony tlenu, z którymi jest związany. Zmiana jonów otoczenia może powodować istotną zmianę barwy wywoływanej przez taki jon. Przykładem może być Co^{2+} . Jest on odpowiedzialny za barwę zielonego sfalerytu i niebieskiego spinelu. W obu występuje w koordynacji tetraedrycznej, lecz w sfalerycie w otoczeniu jonów siarki i w powiązaniu z nimi, gdy tymczasem w spinelu — w otoczeniu jonów tlenu i w powiązaniu z nimi.

Koordynacja chromoforu zlokalizowanego w strukturze krystalicznej wynika zarówno z liczby atomów bezpośrednio uczestniczących, charakteru, jak i z geometrii powiązań łączących chromofor i otaczające go jony. Zazwyczaj chromofor bywa otoczony pewną liczbą jonów tlenu, których ułożenie w przestrzeni może być różne. W minerałach najczęściej spotykana jest koordynacja okta-

edryczna, rzadziej tetraedryczna, a sporadycznie kubiczna zdeformowana – por. rys. 92.



Rys. 92. Najczęściej spotykane koordynacje chromoforów w strukturach krystalicznych (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

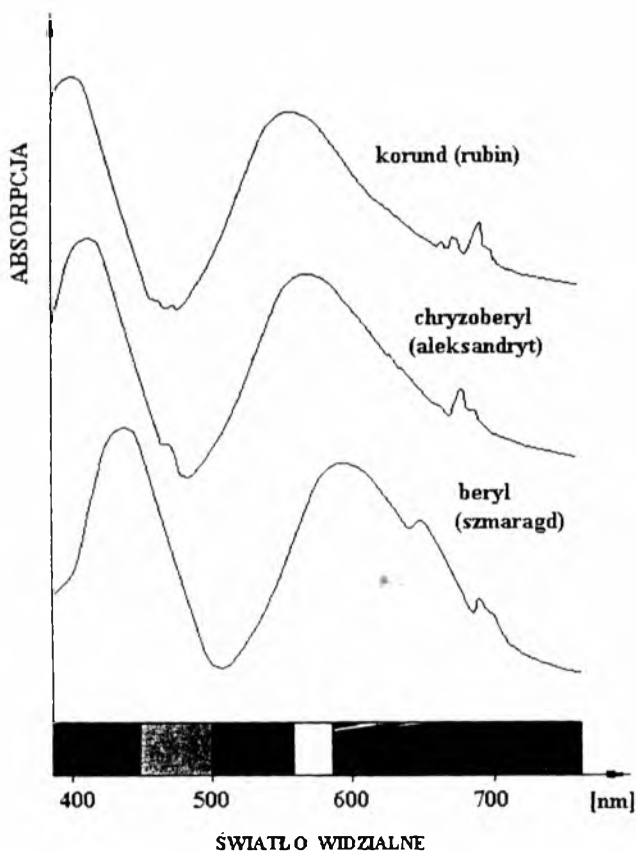


Rys. 93. Oddziaływania chromoforu ze skoordynowanymi jonami
a — bezpośrednie, b, c — pośrednie (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

W oktaedrze jon chromoforu zajmuje pozycję centralną i jest powiązany z sześcioma jonami umiejscowionymi w narożach ośmiościanu. Jeśli taka koordynacja nie jest zdeformowana, to każdy z nich występuje w jednakowej odległości od jonu chromoforu. Podobna sytuacja ma miejsce w niezdeformowanej koordynacji tetraedrycznej, gdzie chromofor jest powiązany z pięcioma jonami umiejscowionymi w narożach tetraedru. W koordynacji kubicznej zdeformowanej chromofor ma ośmiu powiązanych z nim sąsiadów. Zależnie od sposobu koordynacji chromoforu możliwe jest występowanie różnych barw. Na przykład Fe^{2+} w oliwinie ma nieco zdeformowaną koordynację oktaedryczną, wywołuje barwę zieloną, a takie samo żelazo występując w almandynie, w zdeformowanej koordynacji kubicznej, daje barwę intensywnie czerwoną. Chcąc zrozumieć, dlaczego zmiana geometrii koordynacji chromoforu wpływa na bar-

wę minerału, trzeba wziąć pod uwagę orbitale jonu centralnego. Na ogół są one skierowane z centrum wielościanu koordynacyjnego ku związanym atomom. Niektóre z nich mają wierzchołki nakierowane na skoordynowane jony, gdy tymczasem wierzchołki innych nakierowane są pomiędzy nie (rys. 93). Elektrony orbitali chromoforu są odpychane elektrostatycznie przez elektrony skoordynowanych jonów. Siła tego odpychania zależy od: liczby skoordynowanych jonów, ich odległości od jonu centralnego i poziomu energetycznego orbitali, na której elektrony się znajdują. Kiedy elektron chromoforu absorbuje promieniowanie i przeskakuje z jednego orbitalu na drugi, wtedy pozyskana energia uwarunkowana jest odpowiedzią elektrostatyczną skoordynowanych jonów. A ta odpowiedź jest różna dla różnych koordynacji. W konsekwencji otrzymuje się różnorodne barwy. Również położenie źródła światła względem kierunków krystalograficznych wielościanu koordynacyjnego może mieć zauważalny wpływ na barwę. Jako przykład można podać epidot, który dla jednego kierunku oświetlenia jest brunatny, a dla innego jest zielony. W ogólnym przypadku może to być przejaw pleochroizmu. Wiadomo też, że na zjawisko pleochroizmu wpływają rozmaite przyczyny, np. przemieszczenie ładunków elektrycznych lub występowanie centrów barwnych. Za jedną z przyczyn uznaje się także kierunkowe uprzywilejowanie przeskoków między orbitalami chromoforu. To zjawisko jest szczególnie oczywiste w minerałach posiadających koordynację oktaedryczną zdeformowaną. W tym przypadku ilość energii pozyskiwanej przez przeskakujące z orbitali na orbitalę elektrony zależy od ich orientacji względem źródła światła. Zdarza się też, że ten sam chromofor o takiej samej wartościowości może powodować różne barwy w różnych minerałach, mimo że w każdym z nich jest otoczony taką samą liczbą takich samych jonów pozostających w takiej samej koordynacji. Przykładem może być jon Cr^{3+} odpowiedzialny za barwę rubinu (korund), aleksandrytu (chryzoberyl) i szmaragdu (beryl). We wszystkich występuje w koordynacji oktaedrycznej. Dlaczego więc rubin jest czerwony, szmaragd zielony, a aleksandryt zmienia barwę zależnie od typu oświetlenia (efekt aleksandrytu)? Ich widma absorpcji nieco się różnią i wykazują tylko niewielką zmianę położenia pasm absorpcji (rys. 94). Jest to jednak całkowicie wystarczające, aby dokonała się zasadnicza zmiana postrzeganej barwy. Czerwoną barwę rubinu wyjaśnia się większą wrażliwością oka ludzkiego na barwę czerwona niż niebieską, szczególnie powyżej 610 nm (por. rys. 89), mimo że rubin posiada dwa silne pasma transmisji — jedno ułożone w barwie niebieskiej (maksimum wynosi 480 nm), a drugie niemal w całym zakresie barwy czerwonej. Tymczasem zieloną barwę szmaragdu da się uzasadnić ogólnym przesunięciem pasm transmisji światła w stronę długofalowego od-

cinka widma widzialnego (głębokie pasmo transmisji ulokowane w barwie zielonej z maksimum nieco powyżej 500 nm i łagodniejsze w barwie czerwonej) oraz większą wrażliwością oka ludzkiego na barwę zieloną niż czerwoną. Z kolei aleksandryt, którego widmo absorpcji ma charakter pośredni między widmem rubinu i szmaragdu, przepuszcza widzialne fale elektromagnetyczne w odcinku niebiesko-zielonym i czerwonym widma widzialnego (rys. 94).



Rys. 94. Widma absorpcji rubinu (korundu), aleksandrytu (chryzoberylu) i szmaragdu (berylu). Chromoforem we wszystkich minerałach jest Cr^{3+} o podobnym planie koordynacji (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

W świetle dziennym wydaje się on zielonawy, ponieważ światło słoneczne wykazuje w tym zakresie widmowym maksimum natężenia, a jednocześnie oko ludzkie jest najczulsze na takie właśnie promieniowanie, podczas gdy w świetle sztucznym, np. żarowym, wydaje się czerwony, ponieważ to światło w porównaniu ze światłem słonecznym zawiera większą porcję promieniowania z czerwonego odcinka widma widzialnego. Powodem takiego kształtowania się widm absorpcji, a tym samym barwy rubinu, szmaragdu i aleksan-

drytu są subtelne zmiany w otoczeniu jonów chromu, polegające na zmianie odległości między chromoforem (Cr^{3+}) i skoordynowanymi z nim jonami tlenu oraz na zmianie pewnych detali geometrii wielościanu koordynacyjnego. Ujawnia się to ostatecznie w postaci modyfikacji pola elektrostatycznego chromoforu znajdującego odzwierciedlenie w widmach absorpcyjnych tych minerałów, podobnych w formie, lecz różnych w wielu szczegółach. Innym przykładem może być rubin (korund) i zielony zoisyt. Oba zawdzięczają swą barwę Cr^{3+} występującemu w koordynacji oktaedrycznej i podstawiającemu Al^{3+} w strukturze krystalicznej. Różnica barwy rubinu i zielonego zoysytu wynika z odmiennej średniej odległości chromoforu od skoordynowanych z nim jonów tlenu; w zoisycie wynosi ona 0,1967 nm, w rubinie zaś tylko 0,1913 nm. Wobec tego jon chromu w rubinie daje odpowiedź elektrostatyczną o energii wyższej niż jon chromu w zoisycie.

Stężenie chromoforu. Wzrost zawartości chromoforu w niektórych minerałach pociąga za sobą wzrost średniej odległości w wielościanie koordynacyjnym między jodem centralnym a związanymi z nim jonami. Można tu wymienić korund, spinel lub granaty. Na przykład w piropie (granat magnezowo-glinowy o barwie czerwonej) jony Cr^{3+} są obecne w niewielkiej ilości i odległość Cr-O wynosi 0,196 nm. W knorringicie (granat magnezowo-chromowy o barwie ciemnopurpurowej) jony Cr^{3+} o tej samej koordynacji są obecne już w znacznie większej ilości i odległość Cr-O wynosi 0,203 nm.

Współdziałanie różnych chromoforów. Ich wzajemnym oddziaływaniem wyjaśnia się niektóre subtelne szczegóły zmiany odcienia barwy, np. odcienie czerwonej barwy rubinu tłumaczy się oddziaływaniem wzajemnym współwystępujących w różnych ilościach w strukturze korundu jonów Cr^{3+} , Fe^{2+} i V^{3+} .

Barwy w minerałach powodowane przez najczęściej domieszkujące chromofory zebrano w tab. 6.

Opisane wcześniej zjawiska kształtowania barwy przez chromofory mogą być wyjaśnione i ujęte w sposób ilościowy za pomocą teorii chemicznych, np. kwantowej teorii pola krystalicznego i teorii pola ligandów. Teorie te określają barwę kryształów zarówno w przypadku, gdy jony metali występują w roli składników głównych (minerały idiochromatyczne), np. żelazo w oliwinie czy granacie, jak i wtedy, gdy stanowią tylko domieszki (minerały allochromatyczne), np. chrom w rubinie, szmaragdzie, czy aleksandrycie. Zresztą to samo rozumowanie można przyjąć w przypadku występowania chromoforów w substancjach niekrystalicznych, np. w szkłe.

Tabela 6

Barwy minerałów powodowane przez najczęściej spotykane chromofory

Chromofor i jego koordynacja	Wytworzona barwa	Minerał
Tytan (Ti^{3+}) (oktaedryczna)	różowa	kwarc (pogląd dyskusyjny; doniesienia o barwie wywołanej kryptowrostkami)
Wanad (V^{4+}) (oktaedryczna)	niebieska	zoisyt (tanzanit)
	zielona	apofyllit
Wanad (V^{3+}) (oktaedryczna)	niebieska	aksynit
	brunatnofioletowa	zoisyt
	zielona	szmaragd (beryl), grossular (tsaworyt), cyanit (dysten; niektóre), diopsyd, spodumen, kornerupin, turmalin (uwit)
	efekt aleksandrytu	korund, pirop (niektóre), spessartyn (niektóre)
Chrom (Cr^{3+}) (oktaedryczna)	niebieska	kornerupin
	zielona	szmaragd (beryl), spinel, spodumen (hidemit), diopsyd chromowy, jadeit, nefryt, euklaz, andradyt (demantoid), oliwin (niektóre), waryscyt, tytanit chromowy, zoisyt, uwarowit
	efekt aleksandrytu	aleksandryt (chryzoberyl), pirop (niektóre)
	czerwona do fioletowej	rubin (korund), spinel, pirop (niektóre), taaffeit, topaz, stichtit
Mangan (Mn^{3+}) (oktaedryczna)	czerwona do fioletowej lub czerwona do różowej	beryl czerwony, piemontyt, rubellit (turmalin; niektóre), sugilit, rodonit, thulit (zoisyt)
	zielona	andaluzyt
Mangan (Mn^{2+}) (oktaedryczna)	różowa	morganit (beryl), rodochrozyt, lepidolit, tytanit
	żółtozielona	elbait (turmalin)
Mangan (Mn^{2+}) (kubiczna zdeformowana)	pomarańczowa	spessartyn (granat)
Żelazo (Fe^{3+}) (oktaedryczna)	żółta	chryzoberyl
	żółtozielona	jadeit (piroksen), epidot, andradyt (granat)
Żelazo (Fe^{3+}) (tetraedryczna)	żółta	ortoklaz i inne skalenie, sillimanit
Żelazo (Fe^{2+}) (oktaedryczna)	niebieska	elbait (indikolit; turmalin)
	zielonożółta do zielonej	oliwin, diopsyd, nefryt (aktynolit), moldawit (tektyt)
Żelazo (Fe^{2+}) (tetraedryczna)	niebieska	gahnit, ganospinel
Żelazo (Fe^{2+}) (kubiczna zdeformowana)	czerwona	pirop (granat), pirop-almandyn (granat)

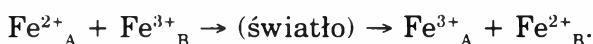
Chromofor i jego koordynacja	Wytworzona barwa	Minerał
Kobalt (Co^{2+}) (oktaedryczna)	czerwona	kalcyt (kobaltokalcyt)
	zielona	sfaleryt
Kobalt (Co^{2+}) (tetraedryczna)	niebieska	spinel, staurolit
Nikiel (Ni^{2+}) (oktaedryczna)	zielona	wtrącenia nikielonośnego minerału ilastego w chryzoprazie (chalcedon) i opalu (niektóre)
Miedź (Cu^{2+}) (oktaedryczna)	niebieska	turkus, chryzokola, azuryt
	zielona	malachit, diopfaz

Według teorii pola krystalicznego barwa jest wynikiem oddziaływania na strukturę elektronową (orbitale) chromoforu (jonu metali przejściowych o liczbach atomowych od 22 do 29 — z uwzględnieniem wpływu pierwiastków ziem rzadkich) wewnątrzkrystalicznych pól elektrostatycznych pochodzących od koordynowanych jonów, atomów lub cząstek (zwykle o charakterze polarnym), zwanych ligandami. Przedmiotem rozważań jest swoisty układ wytworzony przez metal przejściowy (jon centralny) o niewysycionej podpowłoce d lub f i pole elektrostatyczne pochodzące od ligandów. Brak ekranowania podpowłok d lub f od pola elektrostatycznego ligandów umożliwia w metalach przejściowych zmianę lub deformację tych podpowłok przez potencjał elektrostatyczny pola krystalicznego, dając w efekcie ich rozszczepienie na szereg dyskretnych poziomów energii, zwanych termami. Wytworzona konfiguracja poziomów energetycznych chromoforu (jonu metalu przejściowego) umożliwia wzbudzane światłem przejścia elektronów między nimi. Różne przejścia są odpowiedzialne za różną absorpcję składowych widma świetlnego, a tym samym za powstanie określonych barw.

17.2. Transfer ładunków

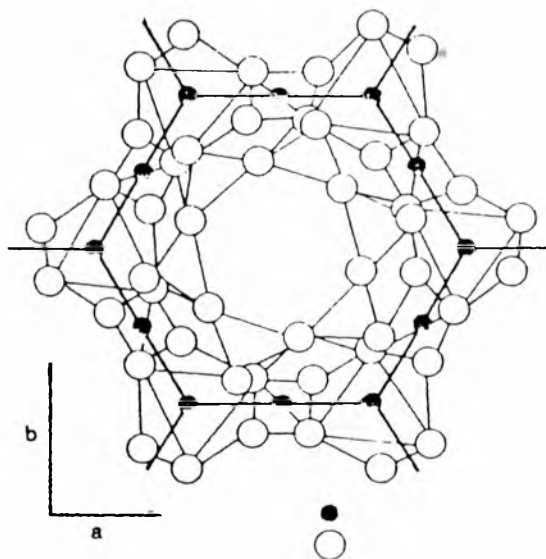
Przemieszczenia elektronów w obrębie jonu są powodem formowania barwy minerału przez chromofory. Jednak elektron może także opuszczać atom, przemieszczać się do innego atomu występującego w strukturze krystalicznej i to w różny sposób. Zjawisko to określa się ogólnie mianem transferu ładunków. Może się ono odbywać:

- **Pomiędzy ligandem a jonem pierwiastka domieszkującego, zwykle między jonem tlenu a jonem metalu przejściowego (tzw. transfer ligand-metal),** np. $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, $O^{2-} \rightarrow Fe^{4+}$. Ten typ transferu ma miejsce głównie w minerałach z grupy tlenków (np. hematyt, ametyst, korund) i niektórych krzemianów (np. beryl, epidot). Transfer ładunku typu $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ wywołuje na ogół silną absorpcję w zakresie nadfioletu. „Ogon” pasma takiej absorpcji przeważnie sięga odcinka fioletowego i niebieskiego widma widzialnego, co skutkuje powstaniem barw żółtych do brązowych. Przykładem może być heliodor (żółcisty beryl). Jego barwa jest rezultatem transferu ładunku $O^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ powodującego silną absorpcję w zakresie ultrafioletu oraz w fioletowej i niebieskiej części widma widzialnego. Mniejsze znaczenie ma transfer ładunku typu $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$. Powoduje absorpcję głównie w ultrafiolecie i tylko minimalnie wpływa na kształtowanie się barwy. Z kolei transfer ładunku typu $O^{2-} \rightarrow Fe^{4+}$ jest odpowiedzialny za barwę ametystu (fioletowy kwarc), ponieważ dzięki temu absorbowane jest promieniowanie z centralnej części widma widzialnego.
- **Pomiędzy jonami tego samego pierwiastka o różnej wartościowości (tzw. transfer homonuklearny),** np. jonami żelaza występującymi na drugim i trzecim stopniu utlenienia. Jeśli jony te zajmują identyczne pozycje w sieci krystalicznej określonego kryształu, to samoistne przejście elektronu z jonu Fe^{2+} do Fe^{3+} nie powoduje zachwiania ilościowej równowagi pomiędzy jonami, nie przyczynia się też do zmiany energii całego układu. Zmiana energii może wystąpić dopiero wtedy, gdy jony zajmują różne pozycje, a w zjawisku uczestniczy światło:



Układ prezentowany przez lewą stronę równania — przed absorpcją światła — ma niższą energię niż układ po prawej stronie równania — po absorpcji światła. W rezultacie pochłoniętych w ten sposób fal elektromagnetycznych zabraknie w widmie światła przepuszczonego przez kryształ. Przykładem tak powstałej barwy może być ciemnoniebieska barwa niektórych akwamarynów, np. z Coronel Murta w Brazylii, czy z Tongafeno na Madagaskarze. Transfer ładunku między jonami żelaza zawartego w tym akwamarynie prowokuje silną absorpcję światła w odcinku czerwonym widma. Transfer ładunku między $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ powoduje ponadto absorpcję odcinka fioletowego widma widzialnego. W rezultacie światło przechodzące ma barwę niebieską. Jeśli w takim akwamarynie jest dużo więcej Fe^{3+} niż Fe^{2+} , transfer ładunku $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ prowokuje także częściową absorpcję niebieskiego odcinka widma

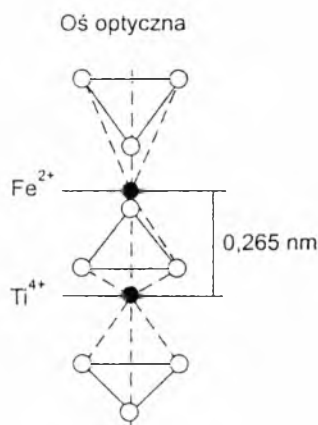
widzialnego. Barwa takiego akwamarynu staje się więc nieco zielonawa. Można się odwołać do procedury poprawiania przez wygrzanie akwamarynu w środowisku redukcyjnym i część Fe^{3+} przekształcić w Fe^{2+} , zwiększając tym samym udział odcinka niebieskiego w widmie światła przenikającego przez kryształ. Zjawisko może silnie zależeć od kierunku padania światła (anizotropia absorpcji) i przejawiać się jako jedna z możliwych przyczyn pleochroizmu minerału. W przypadku niebieskiego akwamarynu, w następstwie orientacji par jonowych żelaza, uprzywilejowany jest kierunek osi optycznej. Wykorzystują to szlifierze, orientując taflę szlifu fasetowego akwamarynu prostopadle do osi optycznej dla wydobycia z kamienia możliwie najbardziej intensywnej barwy. Jeszcze wyrazistsze jest to zjawisko w kryształach kordierytu, w których transfer ładunku $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ odbywa się w płaszczyźnie prostopadłej do osi Z, gdy tymczasem w kierunku zgodnym z osią Z transfer ładunku nie zachodzi (rys. 95). Bardzo podobna sytuacja ma miejsce także w lazulicie.



Rys. 95. Struktura kordierytu w płaszczyźnie prostopadłej do osi krystalograficznej Z: puste kółka — jony tlenu, pełne kółka — jony glinu, magnezu lub żelaza

- **Pomiędzy jonami różnych pierwiastków przejściowych (transfer heteronuklearny)**, np. jonami żelaza i tytanu. Przykładem może być transfer ładunku $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, któremu to zjawisku szafir (korund) zawdzięcza swą niebieską barwę. Jony te podstawiają diadochowo Al^{3+} w sieci krystalicznej korundu, tworząc kierunkowo zorientowany układ (rys. 96). W tej konfiguracji jony żelaza i tytanu są oddalone od siebie w kierunku równoległym do osi optycznej zaledwie o 0,265 nm, co powoduje, że ich najbardziej zewnętrzne orbitale praktycznie zazębiają się. Daje to możliwość przeskoku elektronów

między powłokami obu jonów. W rezultacie oba jony stają się trójwartościowe, a powstały układ można zapisać następująco:



Rys. 96. Jony tytanu i żelaza w sieci krystalicznej szafiru (wg SOBCZAKA, SOBCZAKA, 2001)

Energia nowego układu jest wyższa od układu poprzedniego o około 2,11 eV. W rezultacie staje się możliwa absorpcja promieniowania w widzialnym zakresie widma i korund w kierunku osi optycznej uzyskuje barwę niebieską lub jasnofioletowoniebieską (szafir). W korundzie może również wystąpić uporządkowanie jonów żelaza i tytanu w płaszczyźnie prostopadłej do osi optycznej. W takiej sytuacji odległość między jonami żelaza i tytanu jest nieco większa i wynosi 0,297 nm. Zazębianie się orbitali zatem jest nieco mniejsze, mniejsza jest też energia przejścia pomiędzy jonami. W omawianym przypadku szafir będzie miał barwę niebieskozieloną. Wygrzewanie korundów prawie bezbarwnych (np. typu „geuda”) wytwarza w nich barwę niebieską ze względu na obecność naturalnych wtrąceń rutylu i spinelu, które w wysokiej temperaturze, rzędu 2000°C, rozpuszczają się w korundzie. Uwolnione jony żelaza i tytanu dyfundują w strukturę korundu, tworząc pary dokonujące transferu ładunku. W konsekwencji kryształ uzyskuje barwę niebieską. Podobny efekt otrzymuje się metodą dyfuzji powierzchniowej owych jonów. Ponieważ jest to proces dość powolny, wytworzona barwa ma charakter powierzchniowy, a głębiny zasięg zmienionej dyfuzyjnie warstewki rzadko przekracza dziesiątą części milimetra.

- **Pomiędzy ligandami (tzw. transfer ligand — ligand)**, które mogą tworzyć np. cząsteczki $(\text{S}_3)^-$. Klasycznym przykładem takiego sposobu formowania się barwy minerału jest lazuryt (lapis-lazuli). Jego ciemnoniebieska barwa ma związek z występowaniem cząsteczek siarki powodujących silną absorpcję w żółtym odcinku

widma widzialnego. Odcień barwy lazurytu zależy od zawartości siarki i wraz z jej wzrostem staje się coraz bardziej intensywny.

Barwa substancji organicznych powstaje w jeszcze bardziej skomplikowany sposób. W obszarze zainteresowania geologów i gemmologów pozostają takie materiały, jak bursztyn, perła, koral itp. Za główną przyczynę barwy tych materiałów uznaje się jednoczesne przemieszczenie się elektronów w wielu atomach lub nawet w całej cząsteczce i wytworzenie się orbitali molekularnych. W rezultacie przejść elektronów między orbitalami molekularnymi (tzw. transfer molekularny) dochodzi do absorpcji światła i wytworzenia się barwy. W podobny sposób uzyskuje się barwę wielu substancji stosowanych do poprawiania barwy i innych właściwości niektórych kamieni jubilerskich (np. naolejony szmaragd, barwiony żad, klejony i barwiony dublet czy tryplet (ŁAPOT, 1999)). Składnik organiczny tych substancji wywołuje zwykle silną fluorescencję — namacalny dowód ich użycia.

Warto zaznaczyć, że barwa minerałów może powstawać wskutek równoczesnego działania wielu procesów barwotwórczych i jest oczywiste, że różne procesy mogą dawać bardzo podobne barwy (tab. 7).

Tabela 7

Mechanizmy transferu ładunku i wytworzone w ten sposób barwy minerałów

Proces	Barwa	Minerał lub materiał organiczny
Transfer ligand — metal		
$O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$	żółta do brązowej	heliodor (beryl), korund, cytryn (kwarc), ametyst (kwarc; wypróżniony), sinhalit
$O^{2-} \rightarrow Fe^{4+}$	fioletowa do purpurowej	ametyst (kwarc)
$O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$	żółta do czerwonej	krokoit
Transfer homonuklearny		
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	fioletowa niebieska	jadeit akwamaryn (beryl), kordieryt, lazulit, glaukofan (amfibol), cyanit (dysten), euklaz
Transfer heteronuklearny		
$Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$	niebieska brązowa żółta do czarnej	szafir (korund), cyanit (dysten) drawit (turmalin), andaluzyt andradyt (granat), melanit (granat)
$Mn^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$	żółta do zielonawej	turmalin
Transfer ligand—ligand		
$(S_3)^-$	niebieska	lazuryt (łapis-lazuli)
Transfer molekularny		
Orbitale molekularne	miodowa perłowa koralowa	bursztyn perły, muszle koral

Wykrycie chromoforowej genezy barwy jest dość łatwe, ale znacznie trudniejsze w przypadku transferu ładunków czy orbitali molekularnych. Jednocześnie w świecie minerałów chromoforową genezę barwy spotyka się rzadziej niż transfer ładunków. Absorpcja zaś wynikająca z transferu ładunków bywa wielokrotnie mocniejsza, np. w przypadku Fe^{3+} . Absorpcja transferu ładunków jest od 100 do 1000 razy mocniejsza od absorpcji chromoforowej. W rezultacie barwa wytworzona transferem ładunków na ogół jest wielokrotnie intensywniejsza od barwy wytworzonej przez chromofor, co oczywiście zależy także od pozycji absorpcji względem widma widzialnego.

17.3. Centra barwne

Przyczyny formowania się barwy kryształów mogą tkwić nie tylko w tworzących kryształ atomach, jonach czy molekułach, lecz także w samej strukturze kryształu. Za strukturalne przyczyny barwy kryształów uznaje się defekty sieciowe (błędy strukturalne), co definiuje się jako odstępstwa od idealnej, periodycznej struktury sieciowej kryształu i klasyfikuje według:

- wielkości obszaru objętego defektem; od skali „subatomowej” (np. defekty elektronowe i fotonowe) do skali makroskopowej (np. defekty mikro- i makroskopowe);
- charakteru defektu, np. chemiczny, geometryczny;
- charakteru przestrzennego, np. punktowy, liniowy, płaski.

Centra barwne są błędami sieciowymi kryształu powodującymi absorpcję światła. Zalicza się je do defektów „subatomowych”. Dwa podstawowe przypadki tworzenia się centrów barwnych w kryształach to:

- 1) centra elektronowe, w których nadwyżkowe elektrony przechwytywane są przez luki sieciowe, ligandy lub domieszki,
- 2) centra dziurowe, powodowane niedostatkiem elektronów.

Z fizycznego punktu widzenia centra barwne można traktować jak pseudoatomy, ponieważ zarówno ich wielkość, jak i zasięg oddziaływania są tej skali. Mechanizmy tworzenia się centrów barwnych bywają skomplikowane i wielorakie. W mineralogii i gemmologii największe znaczenie mają centra barwne typu:

- **Atomowego**, w którym atom będący konstytucyjnym składnikiem sieci krystalicznej zostaje usunięty ze swego miejsca przez twarde promieniowanie; tak formuje się np. barwa większości niebieskich

diamentów, narażonych na działanie promieniowania wystarczająco wysokoenergetycznego, by zdolne było wyrwać atom węgla z pozycji zazwyczaj zajmowanej w sieci krystalicznej (źródło tego promieniowania może być naturalne lub sztuczne);

- **Kationu**, w którym zamiast usunięcia całego atomu wysokoenergetyczne promieniowanie usuwa elektron z jego orbitali, np. zielona barwa amazonitu (mikroklinu) wywołana jest przez jony Pb^{2+} zastępujące w sieci krystalicznej dwa jony K^+ ; jony ołowiu pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania ulegają przekształceniu w myśl schematu $\text{Pb}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Pb}^{3+}$ (w procesie tym podkreśla się katalizującą rolę wody niezbędnej do zaistnienia tej transformacji w kryształce);
- **F** — luka po jonie ujemnym, wytworzona wysokoenergetycznym promieniowaniem, pełni funkcję pułapki elektronowej; zmiana stanu energetycznego pułapkowanego elektronu jest powodem absorpcji światła i powstawania barwy, np. w fluorycie, halicie, sylwinie; centra *F* współpracując ze sobą, mogą tworzyć struktury bardziej złożone (np. centra typu *R* są trypletami centrów *F*);
- **V** — luka po jonie dodatnim wytworzona wysokoenergetycznym promieniowaniem pełni funkcję pułapki elektronowej; zmiana stanu energetycznego pułapkowanego elektronu jest powodem absorpcji i powstawania barwy;
- **Kompleksowego** — elektron lub promieniowanie widzialne są pułapkowane przez tzw. jony molekularne; przykładem może być kwarc dymny, w którym pewne jony Si^{4+} są zastąpione jonami Al^{3+} ; nie jest to jednak wystarczające do wytworzenia barwy; dopiero wyrwanie elektronu z orbitali atomu tlenu liganda jonu glinu, wywołane wysokoenergetycznym promieniowaniem, tworzy centrum barwne zdolne do silnej absorpcji w ultrafiolecie; jej „ogon” sięga widma widzialnego i powoduje „dymną” barwę kryształu (kryształ jest tym ciemniejszy, im większa jest w nim zawartość jonów glinu). Podobny proces zachodzi w ametyście. Obecne w nim podstawienia jonów krzemu przez Fe^{3+} są transformowane wysokoenergetycznym promieniowaniem w Fe^{4+} — stan walenicyjny rzadko spotykany w żelazie. Absorpcję w żółtozielonym odcinku widma widzialnego powoduje transfer ładunku typu ligand — metal ($\text{O}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$); skutkiem jest purpurowofioletowa barwa światła przechodzącego. Centra kompleksowe są odpowiedzialne za barwę wielu minerałów, np. berylu typu Maxixe (centrum węglanowe, centrum azotanowe), kalcytu (centrum węglanowe), cyrkonu (centrum krzemowe), fenakitu (centrum fosforanowe).

Niektóre z centrów barwnych bywają niestabilne. Pod wpływem światła i ciepła łatwo ulegają likwidacji. Są one równie łatwe do stworzenia, jak i do zniesienia. Przykładem może być korund, który

pod wpływem nawet niewielkiej dawki promieniowania rentgenowskiego lub promieniowania γ staje się żółty, ale równie łatwo można mu przywrócić pierwotną barwę przez umiarkowane podgrzanie lub ekspozycję w świetle słonecznym.

Wysokoenergetyczne promieniowanie może powodować jednocześnie powstanie kilku typów centrów barwnych w kryształach. Przykładem może być napromieniowany topaz, w którym wytwarzają się jednocześnie centra barwne dające barwę niebieską i barwę brązową. Lekkie ogrzanie takiego topazu usuwa centra barwne odpowiedzialne za składową brązową. W rezultacie topaz po napromieniowaniu i wygrzaniu uzyskuje piękną niebieską barwę.

Przykłady barw wywołanych centrami barwnymi zawiera tab. 8.

Tabela 8

Przykłady minerałów o barwie wywołanej centrami barwnymi

Minerał	Barwa	Centrum barwne
Amazonit	zielona	kationowe Pb^{3+}
Apatyt	różowa	F
Beryl (Maxixe)	ciemnoniebieska	kompleksowe CO_3^- , lub NOO_3
Diamant	zielona	kompleksowe (centrum GR1 + N3)
	niebieska	atomowe C (centrum GR1)
	żółta	kompleksowe N3
	różowa	kompleksowe N-V
	pomarańczowa	kompleksowe H3
Minerał	Barwa	Centrum barwne
Fluoryt	niebieska	kompleksowe Y^{3+}
	różowa	kompleksowe YO_2
	żółta	kompleksowe O_2^-
	zielonożółta	kompleksowe Y + Ce + centrum F
	niebieskozielona	kompleksowe $Y^{3+} + Sm^{2+} + Ce^{3+}$
Korund	żółta	niestabilne
Kwarc (ametyst)	purpurowofioletowa	kompleksowe Fe^{4+}
Kwarc (cytryn)	żółta	kompleksowe Fe^{3+}
Kwarc (dymny)	dymna	kompleksowe Al^{3+}
Sodalit	niebieska	kompleksowe O^- , Al, Si
	różowa	F
Spodumen	zielona	kompleksowe Mn^{4+}
	żółta	kompleksowe o nieokreślonej strukturze
Topaz	niebieska	kompleksowe o nieokreślonej strukturze
	żółta	kompleksowe o nieokreślonej strukturze
	brązowa	kompleksowe o nieokreślonej strukturze
Tugtupit	różowoczerwona	kompleksowe S_2^-
Turmalin	czerwona	kompleksowe Mn^{3+}

17.4. Aktywne pasma energetyczne

Interakcja światła z elektronem zlokalizowanym przy pojedynczym atomie lub niewielkiej grupie atomów jest przyczyną tworzenia się barwy według opisanych wyżej sposobów. Istnieją też takie minerały, których elektrony nie są związane z określonym atomem czy ich grupą. Mogą się przemieszczać dość swobodnie w całym kryształ. Jest to cecha większości metali i półprzewodników. Barwę takich kryształów dobrze objaśnia tzw. teoria pasmowa.

W pojedynczym, izolowanym atomie poziomy energetyczne wirujących wokół jądra elektronów zaznaczają się ostro. Z chwilą utworzenia sieci krystalicznej dochodzi do uwspólnienia podobnych energetycznie poziomów i wytworzenia się w kryształach pasm energetycznych dostępnych dla elektronów. Dzięki nim elektrony mogą się przemieszczać w obrębie całej sieci krystalicznej. Pasma energetyczne są od siebie oddzielone niedostępnymi dla elektronów przerwami energetycznymi, czyli tzw. pasmami wzbronionymi. Wielkość i struktura pasm energetycznych oraz pasm wzbronionych uwarunkowana jest strukturą sieci krystalicznej i rodzajem budujących ją atomów.

Pasma energetyczne są dwojakiego rodzaju:

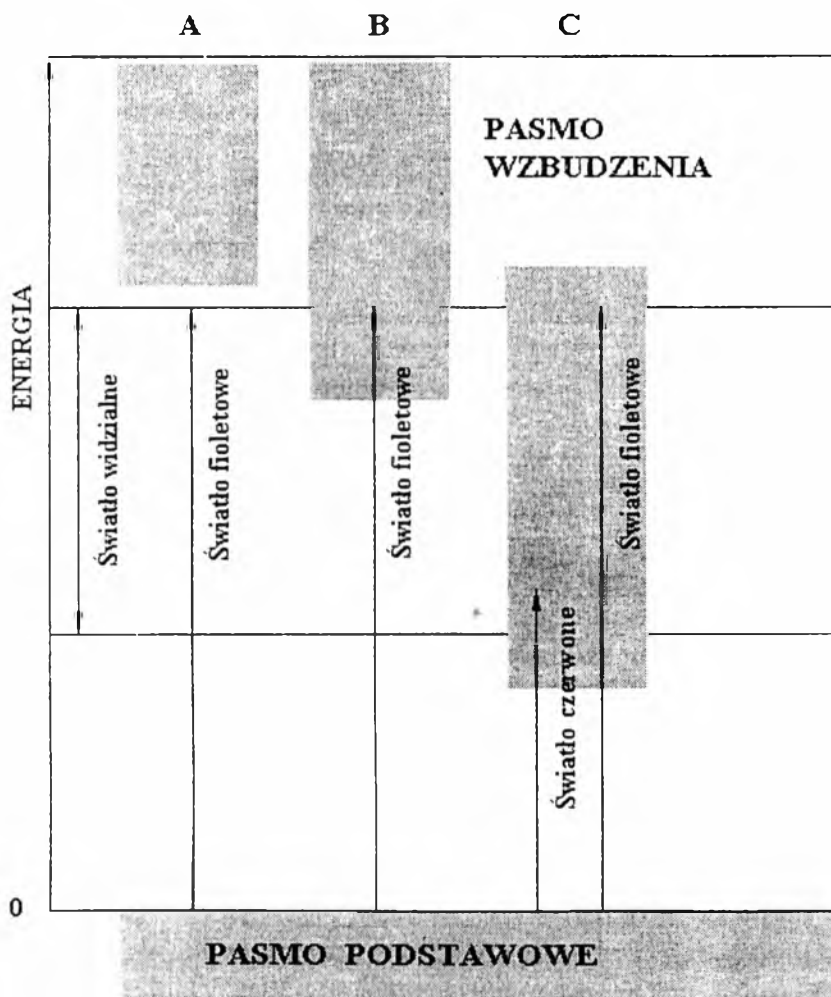
- niskoenergetyczne, gdzie elektrony przebywają normalnie,
- wysokoenergetyczne, gdzie elektrony przebywają chwilowo po otrzymaniu odpowiedniej dawki energii.

Najwyższe niskoenergetyczne pasmo wypełnione elektronami nazywa się pasmem podstawowym (pasmem walencyjnym). Najbliższe mu pasmo wysokoenergetyczne nie wypełnione elektronami, do którego mogą przejść elektrony z pasma podstawowego, po uzyskaniu z zewnątrz niezbędnej porcji energii dla przekroczenia pasma wzbronionego, nazywane jest pasmem wzbudzenia albo pasmem przewodnictwa (rys. 97). Energia potrzebna do przeniesienia elektronu z pasma podstawowego do pasma wzbudzenia jest charakterystyczną właściwością każdego minerału tego typu.

W świetle teorii pasmowej barwa ciała stałego jest rezultatem absorpcji energii fali elektromagnetycznej potrzebnej do przeniesienia elektronu z pasma podstawowego do pasma wzbudzenia. Takie przejścia są możliwe tylko w przypadku, gdy dostarczana energia jest wystarczająca, aby elektron pokonał barierę energetyczną pasma wzbronionego (rys. 97).

- Gdy energia niezbędna do dokonania takiego przeskoku jest większa od największej energii realnie dostarczanej przez światło (fiolet), wówczas elektron nie może przekroczyć pasma wzbro-

nionego. Fale świetlne przenikają przez kryształ bez absorpcji i wobec braku innych przyczyn (np. chromofory, centra barwne). Pozostaje on przezroczysty i bezbarwny (rys. 97A). Jednocześnie kryształ jest izolatorem elektrycznym. Tego rodzaju właściwości wykazują: większość diamentów, korund, beryl, kwarc, topaz oraz wiele innych tlenków i krzemianów.

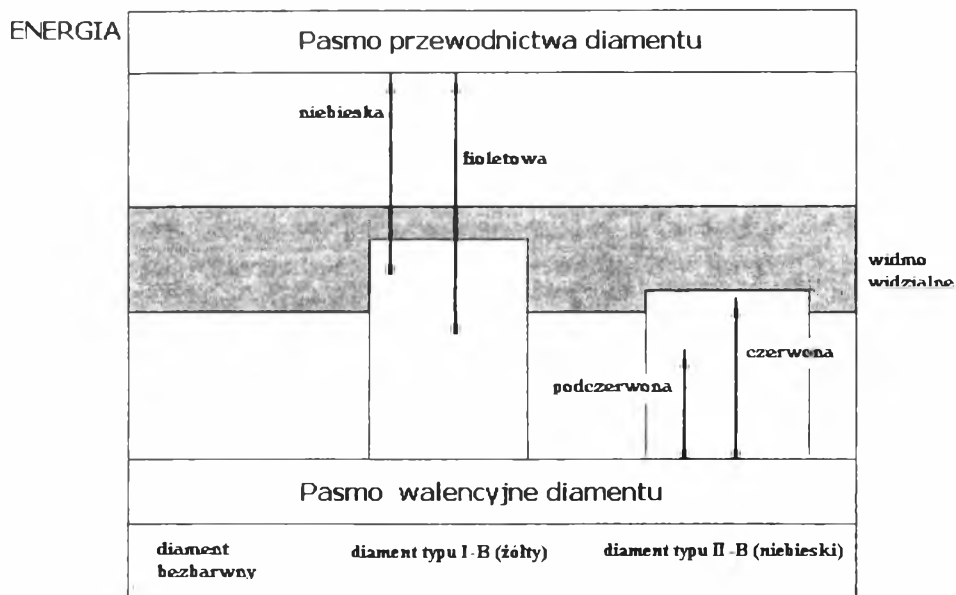


Rys. 97. Barwa według teorii pasmowej (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

A — energia potrzebna do przekroczenia strefy wzbronionej jest większa od energii dostarczanej przez światło (widmo widzialne jest przepuszczane, a kryształ pozostaje bezbarwny), B — energia potrzebna do przekroczenia strefy wzbronionej jest mniejsza od energii dostarczanej przez światło fioletowe (część widma widzialnego jest przepuszczana, a kryształ jest barwny), C — energia potrzebna do przekroczenia strefy wzbronionej jest mniejsza od energii dostarczanej przez światło czerwone (widmo widzialne jest absorbowane, a kryształ jest czarny)

- Gdy energia potrzebna do przekroczenia pasma wzbronionego częściowo pokrywa się z zakresem energetycznym widma widzialnego (jest mniejsza od najwyższej energii dostarczanej przez światło fioletowe), wówczas promieniowanie widma widzialnego o najwyższej energii (zwykle od fioletu do zieleni) jest absorbowane. Reszta widma nie podlega absorpcji i przenika przez kryształ. Ponieważ charakterystyka pasma wzbudzenia kryształu ma istotny wpływ na zakres absorpcji, powstałe barwy mogą być nieco odmienne w różnych kryształach. Jednak na ogół są to barwy od intensywnie żółtych do intensywnie czerwonych (rys. 97B).
- W przypadku gdy energia potrzebna do przekroczenia pasma wzbronionego jest mniejsza od minimalnej energii dostarczanej przez światło (czerwień), światło zostaje zaabsorbowane w całości (rys. 97C). Konsekwencją jest kryształ nieprzezroczysty i czarny lub o barwie metalicznej wynikającej z reemisji, jednocześnie będący dobrym przewodnikiem elektryczności jak wiele metali, których pasmo wzbronione jest niskoenergetyczne lub nawet nie istnieje. Niektóre metale zawdzięczają połysk metaliczny nieomal natychmiastowemu powrotom elektronów z pasma wzbudzenia do pasma podstawowego i związanej z tym pełnej reemisji pochłoniętego światła (np. srebro, platyna). W pewnych metalach występuje większa liczba możliwych pasm wzbudzenia. Niektóre pasma są efektywniejsze od innych, a widoczną oznakę tego stanowi barwny połysk (np. złoto).

Do kryształów, które w stanie „czystym” są przezroczyste i bezbarwne, należy diament. Obecność zaś nawet bardzo niewielkiej ilości „obcych” atomów w sieci krystalicznej, np. 1 „obcy” na 100 000 konstytucyjnych, powoduje stworzenie pasma przewodnictwa, plasującego się między normalnie występującym pasmem podstawowym i pasmem wzbudzenia. W rezultacie, w zależności od wartości energetycznej tego pasma, mogą się tworzyć różne barwy, np. barwa niebieska w diamentach zawierających atomy boru podstawiające atomy węgla (rys. 98) lub barwa żółta w diamentach zawierających atomy azotu podstawiające atomy węgla sieci krystalicznej (rys. 98). Zwiększenie zawartości „obcego” atomu prowadzi na ogół do poszerzenia powstałego pasma przewodnictwa i w konsekwencji do zmiany barwy. Na przykład zawartość azotu na poziomie 0,1% powoduje zieloną barwę diamentu. Dalsze zwiększanie stężenia takiego pierwiastka może poszerzyć jeszcze bardziej wykreowane pasmo przewodnictwa i absorpcję całego widma widzialnego. W rezultacie kryształ może stać się czarny i nieprzezroczysty. Ten sposób barwienia kryształów diamentów stosuje się dość często w produkcji niektórych syntetycznych barwnych diamentów.



Rys. 98. Barwa niektórych diamentów w świetle teorii pasmowej (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990–1991)

17.5. Efekty optyczne

Wszystkie opisane wcześniej barwy kryształów, niezależnie od wywołujących je przyczyn, zawdzięczają swe powstanie absorpcji światła. Jednak barwa kryształu może powstawać także w inny sposób.

Rzadko ma na nią wpływ skład chemiczny minerału, raczej zjawiska fizyczne, takie jak załamanie i interferencja, dyfrakcja, dyspersja czy dyfuzja światła (tab. 9), które swe istnienie zawdzięczają specyficznym cechom strukturalnym i teksturalnym niektórych kryształów, np. budowie mikropertytowej, regularnie rozmieszczonym wrostkom czy też periodycznej oddzielności.

Niejednokrotnie wpływają one korzystnie na walory estetyczne i podnoszą atrakcyjność kryształu. Niektóre z nich mogą być też naśladowane laboratoryjnie lub stosowane do produkcji kryształów i materiałów syntetycznych. W gemmologii i mineralogii klasyfikowane są głównie na podstawie makroskopowo obserwowanego efektu, rzadziej z uwagi na zjawisko fizyczne leżące u jego genezy. Dlatego też w ich nazewnictwie istnieje nadal spore zamieszanie, zwłaszcza że niektóre z nich dopiero w ostatnich latach zostały ostatecznie wyjaśnione.

Tabela 9

Barwy i efekty optyczne kryształów oraz wywołujące je zjawiska fizyczne

Zjawisko fizyczne	Barwa, efekt optyczny, minerał
Interferencja cienkich warstewek	różne barwy złożone — np. efekt iryzacji kwarcu, efekt orientu pereł czy masy perłowej, efekt adularescencji kamienia księżycowego (mikropertyt — ortoklaz), cienkie naloty i powłoki wietrzeniowe lub reakcyjne na kryształach (z utlenienia, z uwodnienia itp.)
Dyfrakcja	różne barwy monochromatyczne — np. efekt opalizacji opalu szlachetnego, efekt labradorescencji spektrólitu (labrador — plagioklaz), andradytu (granat), nummitu
Rozproszenie <i>Rayleigh</i>	barwa niebieska — np. niektóre kwarcie niebieskie lub niektóre opale
Rozproszenie <i>Mie</i>	barwa fioletowa — np. fluoryt z mikrokryształkami wapnia barwa czerwona — np. szkło z mikrokryształkami złota lub miedzi
Rozproszenie przez struktury większe od najdłuższych fal świetlnych	barwa biała — np. kwarc mleczny
Dyspersja w połączeniu z załamaniem i odbiciem	różne barwy monochromatyczne — np. brylancja odpowiednio oszlifowanego diamentu
Inkluzje barwne	barwa niebieska — np. inkluzje dumortierytu w kwarcu barwa zielona — np. nikielonośne minerały ilaste w chryzoprazie lub opalu, mika chromowa w awenturyzującym kwarcu barwa pomarańczowa — np. uwodnione tlenki żelaza w karneolu lub opalu ognistym barwa czerwona — np. płytki hematytu w ortoklazu, płytki hematytu lub miedzi w kamieniu słonecznym (skaleniu) lub kordierycie krwistym

Do najczęściej spotykanych efektów optycznych kryształów należą: **Efekt iryzacji**, czyli barwne mienienie się, tęczowa migotliwość; jest to rozkład światła białego wskutek wielokrotnego załamania, odbicia i interferencji na strukturach o właściwościach cienkich błon, tj. gdy światło przechodzi cienką, przezroczystą warstewkę o współczynniku refrakcji różnym od swego otoczenia, np. warstewkę gazu lub cieczy wyścielającą pęknięcie lub płaszczyznę łupliwości w kryształach, lamelkę wielokrotnego zrostu bliźniaczego, wydzieloną w kryształach lub wrośniętą w kryształ warstewkową fazę krystaliczną (mikropertyt, wtrącenie). Efekt można obserwować u większości minerałów przezroczystych i bezbarwnych bądź lekko zabarwionych, wyposażonych w mikrostruktury lub defekty umożliwiające dokonanie się interferencji światła. Efekt iryzacji ma miejsce wtedy, kiedy część interferującego światła ulega wygaszeniu, a wytworzona różnica dróg między interferującymi promieniami ma wartość:

$$T = k\lambda,$$

gdzie:

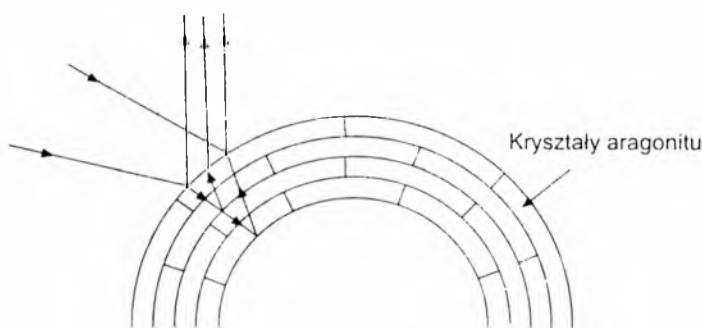
- T — różnica dróg,
- k — rząd interferencji, np. 1, 2, 3 ... n,
- λ — długość fali świetlnej.

Pozostałe światło uzyskuje wtedy barwę, która będzie barwą dopełniającą do zlikwidowanej interferencją wygaszającą części widma światła białego. Oczywiście jest, że tak wytworzona barwa nie jest spektralnie czysta i stanowi kompozycję różnych fal widma widzialnego. Barwa iryzacji zależy od grubości cienkiej warstewki i od jej współczynnika refrakcji. Przykładu iryzacji dostarcza silnie spękany kwarc. Spękania takie można wytworzyć szokiem termicznym, w tym wypadku jest to gwałtowne schłodzenie. Podobnie wyglądają przezroczyste lub przeświecające kryształy piroksenów z diallagową lub bronzytową oddzielnością.

Efekt kamienia księżycowego (efekt adularescencji). Jest to efekt optyczny, obserwowany w kamieniu księżycowym — adularyzującym skaleniu. Najczęściej jest to spertytyzowany ortoklaz, lecz nie adular, czyli hydrotermalna odmiana ortoklazu, choć zjawisko ma nazwę, o rdzeniu wywodzącym się od słowa adularia — niepoprawnej, aczkolwiek niegdyś bardzo popularnej nazwy kamienia księżycowego. Kiedy światło wnika w kryształ, dochodzi do jego wielokrotnego załamania i odbicia od gęsto i okresowo rozmieszczonych w kryształach warstewek, bądź też od licznych, drobnych, płaskich inkluzji rozsianych w kryształach w sposób uporządkowany i w konsekwencji do interferencji załamanych i odbitych wiązek światła. Barwa interferującego światła zależy od przesunięcia fazowego, a zatem od współczynnika refrakcji i odległości dzielącej płaszczyznę lub inkluzje załamujące i odbijające światło we wnętrzu kryształu. Adularescencja (efekt kamienia księżycowego) jest jednym z wariantów iryzacji światła w kryształach. Przyczynę efektu kamienia księżycowego skalenia alkalicznych upatruje się w ich mikro- i kryptopertytowej budowie. Sądzi się, że struktura ta jest odpowiedzialna za załamanie i odbicie, a w konsekwencji i za interferencję światła w adularyzującym kryształach. Charakterystycznie błękitną barwę efektu adularescencji warunkuje wielkość, rozmieszczenie i współczynnik refrakcji odmieszanej fazy skalenia sodowego w skaleniu potasowym. Nawet nieznaczne zmiany tych parametrów znajdują odzwierciedlenie w barwie efektu, odpowiednio mniej lub bardziej nasyconej białą, od ciemnoniebieskiej do białobłękitnej. Oczywiście tak powstała barwa nie jest spektralnie czysta. Rozdział skalenia potasowego i skalenia sodowego przybiera przeważnie postać nieregularnych soczewek rozmieszczonych w kryształach według płaszczyzn geometrycznie zdefiniowanych. Płaszczyzny te należą do pasa osi Y

i są niemal zgodne z płaszczyzną (601). Adularescencja (niem. *schiller*) bywa niekiedy mylona z rozpraszaniem światła (ang. *scattering*, franc. *difusion*). Rozpraszanie światła eksperymentalnie zbadał Tyn-
dal, a ujął w równania Rayleigh, które z kolei w odniesieniu do krysz-
tałów zostały uzupełnione przez Feynmana. Rozpraszanie światła w
formowaniu się efektu kamienia księżycowego ma znaczenie raczej
marginalne.

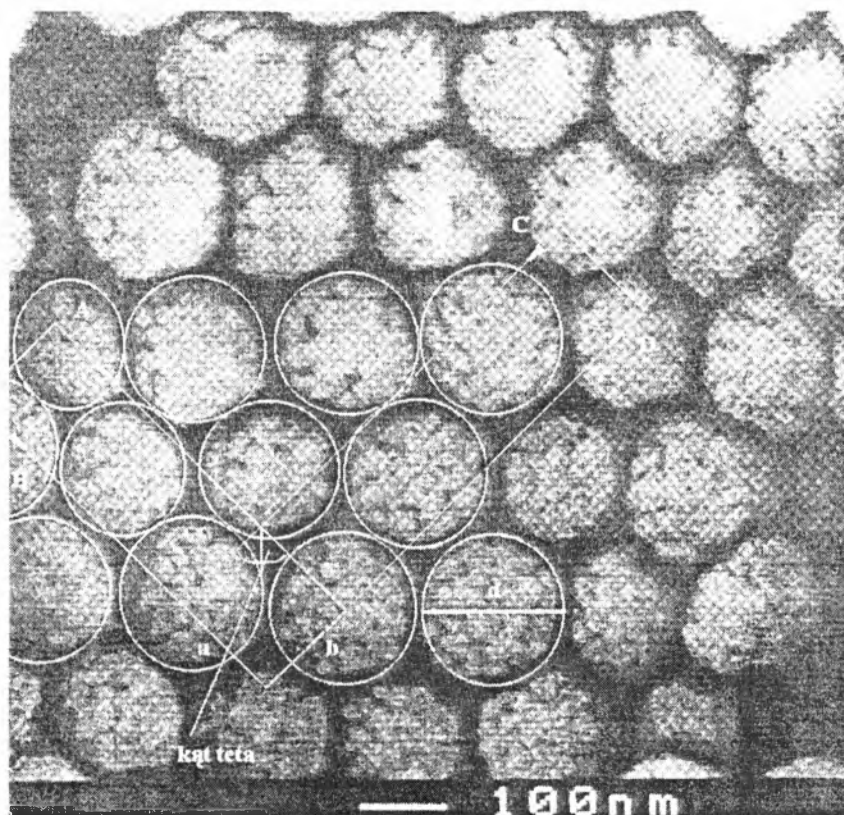
Efekt orientu i overtonu. Efekty te spotyka się w perłach. Masa perłowa (macica perłowa) i niektóre perły ślimaków morskich (perły abalone) ujawniają podobne efekty optyczne, lecz ich barwy są żywsze i mniej subtelne. Jak wiadomo, perły są zbudowane z koncentrycznie ułożonych warstewek aragonitu i konchioliny – substancji o różnych współczynnikach refrakcji. Światło załamane i odbite od kolejnych warstewek aragonitu i konchioliny ulega interferencji z padającym światłem i powoduje powstanie delikatnych barw interferencyjnych, nazywanych orientem (rys. 99). Jakość i intensywność efektu jest warunkowana grubością i przezroczystością warstewek aragonitu — im warstewki są cieńsze i bardziej przezroczyste, tym wyraźniejszy efekt. Efektu orientu nie wykazują perły czarne lub silnie wybarwione oraz perły słodkowodne. Przyczyną jest większa grubość płytek aragonitu, mniejsza ich przezroczystość oraz maskujące działanie barwy własnej. Podstawowa barwa efektu orientu może być modyfikowana dodatkowymi odcieniami barw: różowej, niebieskiej, zielonej, fioletowoczerwonej. Zjawisko to, zwane overtonem, obserwuje się w tylko w perłach o najwyższej jakości, gdy tworzące perłę warstewki aragonitu i konchioliny są szczególnie cienkie i przeświecające.



Rys. 99. Formowanie się orientu w masie perłowej (wg SOBCZAKA, SOBCZAKA, 2001)

Efekt opalizacji. Opal szlachetny jest jednym z nielicznych minerałów, który może jednocześnie zawierać wszystkie barwy widma widzialnego w postaci mniej lub bardziej regularnych plam. Barwa każdej z plam zależy od orientacji względem źródła padającego światła. Poruszenie źródła lub kamienia powoduje ożywienie się owych

plam. Warto podkreślić, że wszystkie plamy barwne takiego opalu reprezentują barwy spektralnie czyste (monochromatyczne). Właściwość ta jest charakterystyczna dla barw powstających głównie w wyniku dyfrakcji światła białego na bardzo drobnych strukturach o dobrym uporządkowaniu. Struktura opalu szlachetnego została ujawniona mikroskopem elektronowym blisko czterdzieści lat temu. Okazało się, że jest to nadzwyczaj regularne nagromadzenie ultradrobnych sferul krzemionkowych ułożonych warstwowo (rys. 100). Efekt opalizacji ma miejsce wówczas, gdy wielkość owych sferul jest mniejsza od długości fal widma widzialnego.



Rys. 100. Załamanie, odbicie i interferencja światła w opalu szlachetnym: barwa jest pochodną wytworzonej różnicy dróg ($T = 2d \sin \theta$)
 d — średnica krzemionkowych sferul w opalu szlachetnym, A, B, C, D — promienie świetlne załamujące się w regularnej strukturze opalu, θ — kąt teta. Opal szlachetny widziany skaningowym mikroskopem elektronowym

Chcąc otrzymać określoną barwę, średnica sferul odpowiedzialnych za jej powstanie musi być równa długości fali monochromatycznej tej barwy, podzielonej przez współczynnik refrakcji opalu. Można zatem przyjąć, że długość fali ulegającej dyfrakcji jest proporcjonal-

na do wielkości sferul. Na przykład barwa czerwona jest wytwarzana przez opal o sferulach średnicy około 250 nm, gdy tymczasem pozostałe barwy są wytwarzane przez sferule o coraz to mniejszej średnicy, sięgającej nawet tylko 140 nm. Jak już wspomniano, wytworzona barwa zależy także od kąta padania światła i kierunku obserwacji. Barwa opalizacji osiąga swoje maksimum, gdy promień padający jest prostopadły do kierunku obserwacji. Jeśli kamień zmieni pozycję, to barwa ma tendencję do obniżania się. Najbardziej pospolite są opale szlachetne wykazujące opalizację w barwach niebieskich i zielonych. Jeśli taki opal jest obserwowany w świetle przechodzącym, to reszta światła nieuległego dyfrakcji nadaje mu barwę pomarańczową. Nie należy tego mylić z barwą opalu ognistego, który swoją szczególną barwę zawdzięcza submikroskopowym i mikroskopowym inkluzjom Fe^{3+} uwięzionym pomiędzy krzemionkowymi sferulami.

W opalach szlachetnych są obszary składające się ze sferul różnej wielkości, stąd ogromne bogactwo barw i różnorodność kształtów barwnych plam efektu opalizacji, jakimi odznaczają się te minerały. Ze względu na rysunek i charakter barwnych plam efektu wyróżnia się następujące typy opalizacji:

- arlekinową — ostro zarysowane, wieloboczne, mozaikowo ułożone plamy opalizacji, podobnej wielkości i kształtu, o ostrych lub obłych narożach,
- iskrową — punktowe obszary opalizacji,
- płomieniową — wydłużone, czerwone, językowate pasma bez efektu gry barw,
- błysk lub wędrujący błysk — podobny do opalizacji płomieniowej, lecz z efektem gry barw.

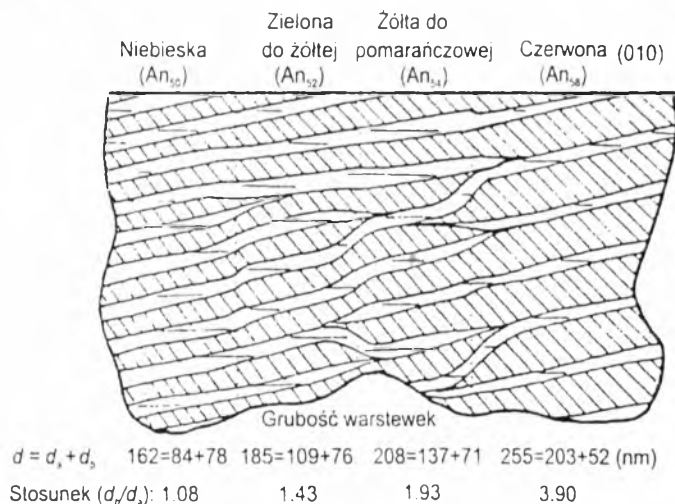
Efekt opalizacji może występować także w innych minerałach i materiałach, np. w agacie ognistym czy amolicie. W tym ostatnim uwarunkowany jest strukturą i wielkością płytek aragonitu tworzących sfosylizowaną skorupę. Jakość efektu wiąże się ściśle z grubością płytek aragonitu i ich przejrzystością. W zależności od wielkości płytek mogą powstawać odpowiednio barwy fioletowe, niebieskie, zielone, żółte, pomarańczowe, aż po ognistoczerwone.

Warto podkreślić, że żaden ze znanych obecnie sposobów poprawiania kamieni szlachetnych nie jest w stanie wytworzyć efektu opalizacji dokładnie naśladującego wzorzec naturalny. Istniejący już efekt tego rodzaju można jedynie wzmocnić przez dodanie ciemnego tła, np. przez nasycenie i kwasową karbonizację cukru lub impregnację różnymi polimerami o ciemnej barwie.

Efekt labradorescencji. Jest to efekt spotykany w niektórych plagioklazach. Skalenie mają strefy barwne, najczęściej od fioletu do zieleni, występujące na ogół na czarnym tle. Fiński spektrolit (odmiana labradoru) wytwarza wszystkie barwy widmowe spek-

tralnie czyste. Nazwa efektu wywodzi się od plagioklazów z wyspy Ile de Paul na Labradorze (Kanada), które jako pierwsze zwróciły powszechną uwagę swym wyglądem. Dyfrakcja i interferencja światła jest skutkiem subtelnej budowy kryształu. Warstewki bogatsze w wapń (d_b) alternują z warstewkami bogatszymi w sód (d_a), razem ($d_a + d_b = d$) tworząc tzw. warstewki Bøggilda. Barwa wytworzona przez strukturę Bøggilda zależy od relacji grubości warstewek i ich współczynników refrakcji warunkowanych składem (rys. 101). Zależność ta polega na związku:

- zawartości anortytu (% mol.) i grubości warstewek Bøggilda (d ; nm) w myśl równania: $An = 0,086 d + 36,083$ (tab. 10),
- zawartości anortytu (An , % mol.) i grubości warstewek zaobniejszych w sód (d_a , nm) w myśl równania: $d_a/d \cdot 100 = 3,44 (An) - 119,89$,
- grubości warstewek (d , nm) i powstałej barwy (λ_{max}) w myśl równania: $\lambda_{max} = 3,105 \cdot d - 21,178$.



Rys. 101. Warstewki Bøggilda (wg SOBCZAKA, SOBCZAKA, 2001)

Efekt labradorescencji w plagioklazach może powstawać dzięki obecności innego rodzaju struktur, np. tweedowej, czy też wynikających z odpowiednio ułożonych w kryształach wtrąceń igiełkowatych minerałów (rutyl, piroksen, amfibol). Przykładem może być powszechnie znany labradoryzujący plagioklaz z Madagaskaru.

Podobny efekt optyczny występuje też w innych minerałach, np. andradycie z Hermosillo, agacie ognistym, tzw. agacie iryzującym, czy nuummicie z wtrąceniami antofyllitu.

Warto podkreślić, że żaden ze znanych obecnie sposobów poprawiania kamieni szlachetnych nie jest w stanie wytworzyć efektu

labradorescencji, który dokładnie naśladowałby wzorzec naturalny. Natomiast istniejący już efekt tego rodzaju można wzmocnić przez dodanie ciemnego tła, np. dokonując karbonizacji lub impregnacji różnymi polimerami o ciemnej barwie.

Tabela 10

Zależność barwy efektu labradorescencji od grubości warstewek Bøggilda i zawartości w nich anortytu

Barwa efektu	Grubość warstewek Bøggilda [nm]	Zawartość anortytu [% mol.]
Fiolet	125	An _{47,0}
Fioletowa	145	An _{49,0}
Niebieska	180	An _{51,8}
Żółta	190	An _{53,2}
Żółtopomarańczowa	200	An _{54,2}
Pomarańczowa	214	An _{54,7}
Czerwona	245	An _{59,0}

Gdy struktura wewnętrzna minerału jest nieregularna, a wielkość elementów składowych nie odpowiada warunkom ugięcia (struktura regularna o elementach 100—400 nm), wówczas światło nie ulega dyfrakcji. Może natomiast ulec rozproszeniu, tzn. wchodząc do minerału z określonego kierunku, odchyła się w różnych kierunkach w tzw. centrach rozpraszania. Zjawisko to może być odpowiedzialne zarówno za powstanie barwy, jak i różnych dodatkowych efektów optycznych. Jego charakter i przebieg zależy od wielkości i formy centrów rozpraszania. W związku z tym wyróżnia się kilka rodzajów rozpraszania: Rayleigh, Mie, kwarcu mlecznego (patrz rozdz. 13).

Najczęściej spotykane efekty optyczne (tab. 11) zawdzięczające swoje istnienie rozpraszaniu na centrach rozpraszania to:

- **Efekt opalescencji**, czyli rozpraszania typu Rayleigh, spotykany przeważnie w opalu pospolitym, którego krzemionkowe sferule są zbyt małe i zbyt nieregularnie rozmieszczone, by wywołać opalizację (dyfrakcję światła), natomiast zdolne do efektywnego rozpraszania światła. Najciekawiej wyglądają opale z niebieskawą opalescencją, a jej intensywność określa najbardziej sprzyjająca takiemu rozpraszaniu wielkość sferul krzemionkowych. Podobny efekt obserwuje się w kwarcu zawierającym bardzo drobne, bezładnie rozmieszczone inkluzje ilmenitu (mające średnicę około 60 nm).
- **Efekt mleczności**, czyli rozpraszania typu kwarcu mlecznego, wywołany chaotycznie rozmieszczonymi, bezbarwnymi wtrąceniami lub mikropęknięciami o wielkości większej od długości fal widma widzialnego.

Geneza i wybrane przykłady efektów optycznych minerałów

Efekt optyczny	Opis efektu	Geneza efektu	Przykład	Wpływ położenia na postrzeganie efektu
Iryzacja Orient Overton Adularescencja	barwy interferencyjne na powierzchni lub we wnętrzu minerału	interferencja światła w cienkich warstwach lub cienkich strukturach we wnętrzu, lub na powierzchni faz różniących się współczynnikami refrakcji	iryzujący kwarc, perła, kamień księżycowy	cienka warstwa lub struktura równoległa do płaszczyzny podstawy
Opalizacja Labradorescencja	barwy widmowe, zmiana położenia wywołuje grę barw	dyfrakcja światła przez strukturę regularną o warstewkach cieńszych od długości światła	opal szlachetny, plagioklaz „spektrolit”, andradyt z Hermosillo, nuummit	warstewki struktury równoległe do płaszczyzny podstawy
Opalescencja	niebieskawobiaława poświata lub refleks świetlny wydobywający się z minerału	rozpraszanie typu <i>Rayleigh</i>	opal pospolity, kwarc z drobnymi inkluzjami ilmenitu	bez związku
Barwa niektórych szkieł	barwa fioletowa, barwa czerwona, barwa brązowa, barwa zielona	rozpraszanie <i>Mie</i>	fluoryt (niektóre odmiany), szkło rubinowe, szkło topazowe, szkło zielone	bez związku
Mleczność	barwa biała	rozpraszanie	kwarc mleczny	bez związku
Brylancja	wielobarwne refleksy świetlne	dyspersja, refrakcja, refleksja	diament	szlif brylantowy
Awenturyscencja	scyntyllacja podczas ruchu kamieniem (awenturyn, kamień słoneczny),	barwne wtrącenia widoczne gołym okiem (awenturyscencja)	kwarc z wtrąceniami zielonej miki chromowej (awenturyn), labrador z wtrąceniami miedzi rodzimej lub oligoklaz z wtrąceniami hematytu (kamień słoneczny)	bez związku

Efekt optyczny	Opis efektu	Geneza efektu	Przykład	Wpływ położenia na postrzeganie efektu
Barwa niektórych mineralów	barwa	barwne wtrącenia widoczne mikroskopowo lub drobniejsze	chryzopraz, karneol, ortoklaz czerwony, kordieryt krwisty	bez związku
Jedwabistość	satynowa świetlistość i połyskliwość minerału	bezbarwne, uporządkowane wtrącenia	gips, malachit, pektolit	bez związku
Kocie oko, asteryzm	pojedyncza lub wieloramienna (do 6 ramion) smuga świetlna na wypukłej powierzchni	rozpraszanie światła przez dobrze uporządkowane wtrącenia i struktury płytkowe lub igielkowe	chryzoberyl, korund, kwarc, diopsyd	powierzchnia wypukła
Efekt aleksandrytu*	zmiana barwy wraz ze zmianą typu oświetlenia	różnice w składzie i absorpcji oraz percepcji okiem poszczególnych typów oświetlenia przez minerał	chryzoberyl (aleksandryt), korund, granat, spinel, fluoryt	zasadniczo bez związku; jednak pewne kierunki dają nieco lepszą barwę

* W efekcie aleksandrytu zasadnicza przyczyna zmiany barwy wynika z absorpcji i różnic percepcji ludzkiego oka dla poszczególnych odcinków widma widzialnego.

- **Efekt barwy niektórych szkieleł lub odmian fluorytu.** Powstaje dzięki rozpraszaniu typu Mie. We fluorycie centrami rozpraszania są drobne płytki skoagulowanego wapnia o wielkości porównywalnej z długością fal widma widzialnego. Płytki wapnia to odłożony w czasie produkt uboczny rugowania atomów fluoru ze struktury kryształu fluorytu działaniem twardego promieniowania. Światło napotyając kryształki wapnia, jest częściowo przez nie absorbowane, a częściowo odbijane. Są one przyczyn silnej absorpcji w zielono-czerwonym odcinku widma widzialnego. W rezultacie przechodzące światło ma barwę fioletową. Odcień barwy jest pochodną wielkości kryształków odbijających i absorbujących światło. Analogiczny efekt występuje w szkłe nasyconym mikroskopijnymi drobinami miedzi lub złota (barwa czerwona) czy też metalicznymi tlenosiarczками (barwa brązowa).

Uporządkowanie centrów rozpraszania prowadzi często do wytworzenia specjalnych efektów optycznych, np. **efektu jedwabistości**. Występuje w gipsie satynowym, niektórych malachitach i pektolitach. Gdy centra rozpraszania są nie tylko uporządkowane, lecz mają też wydłużony pokrój (igiełki, włókna, rurki, płytki), wówczas przy odpowiedniej formie zawierającego je minerału (np. owalnej) może się pojawić **efekt kociego oka** lub **efekt gwiazdzistości (efekt asteryzmu)**. Nie ma to jednak bezpośredniego wpływu na barwę minerału lub asteryzm. Efekty optyczne wywołane wtrąceniami przeważnie można wzmocnić działaniem na minerał wysoką temperatur, która powoduje dodatkowe wytrącenie zorientowanych inkluzji, przyczynia się do powstawania efektu asteryzmu lub efektu kociego oka. Ciekawy optycznie **efekt transmisji światła** (naturalny falowód, czyli światłowód) daje równoległe uporządkowanie przezroczystych kryształów o silnie wydłużonym pokroju, np. pręcikowym, włóknistym (tzw. kamień telewizyjny).

Przyczyn barw minerałów (tab. 12) mogą być także barwne wtrącenia zawarte w bezbarwnym lub prawie bezbarwnym kryształe. Mogą one być ekstremalnie małe, jak np. wtrącenia niklonośnych minerałów ilastych w chryzoprazie lub uwodnionych tlenków żelaza w karneolu. Nieco większe są wtrącenia hematytu odpowiedzialne za barwę czerwonego ortoklazu i krwistego kordierytu. Podobna może być przyczyna barwy opalu ognistego. Gdy płytki wtrąceń są na tyle duże, że widać je okiem nieuzbrojonym (około 1 mm), wówczas powodują **efekt awanturyscencji** — specyficznej barwnej scyntylacji (iskrzenia, migotania) wywołanej odbiciem i absorpcj światła przez blaszkowe wzrostki miki w kwarcu (awenturyn) lub przez wtrącenia miedzi rodzimej w labradorze (plagioklaz), czy też łuseczki hematytu w oligoklazi (plagioklaz).

Geneza barwy wybranych minerałów

Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Aktynolit	zielonożółta do zielonej (nefryt)	Fe^{2+} ; koordynacja oktaedryczna
	zielona (nefryt)	Cr^{3+} , ślady
Almandyn	czerwona	Fe^{2+} , koordynacja kubiczna zdeformowana
Andaluzyt	pleochroizm: zielona i brunatna	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, transfer ładunku
Andradyt	wielobarwny	dyfrakcja światła
	żółtozielona	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	zielona (demantoid)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	żółta (topazolit) do czarnej (melanit)	transfer ładunku oraz absorpcja światła przez Fe i Ti
Antofyllit i gedryt	wielobarwny (nuummit)	dyfrakcja światła (iryzacja)
Apatyt	różowa	centrum barwne F (luka z jednym elektronem)
	niebieska	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$, transfer ładunku
Apofyllit	zielona	V^{4+} , koordynacja oktaedryczna zdeformowana
Aksynit	niebieska	V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	brunatna	Fe^{2+}
Azuryt	niebieska	Cu^{2+} , koordynacja oktaedryczna wydłużona
Benitoit	niebieska	$\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+}$, transfer ładunku
Beryl	ciemnoniebieska	centrum barwne CO_3^- i NO_3 (napromieniowanie)
	niebieskawa (akwamaryn)	Fe^{2+} (w kanalikach sieci krystalicznej)
	niebieska (akwamaryn)	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
	zielona: żółta + niebieska	(transfer ładunku) i Fe^{2+} w sieci krystalicznej
	zielona (szmaragd) i zielonawa	Cr^{3+} i/lub V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	żółta do pomarańczowej (heliodor)	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, transfer ładunku
	czerwona	Mn^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa (morganit)	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Bursztyn	niebieska do zielonej	fluorescencja pod wpływem światła widzialnego
	niebieska (bursztyn bałtycki)	dyfuzja światła
Chalcedon	purpurowa	mikroinkluzyje sugilitu

Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Chalcedon	niebieska do niebiesko-zielonej	mikroinkluzje chryzokoli
	zielona (chryzopraz)	mikroinkluzje nikłonośnych minerałów ilastych
	pomarańczowa do różowej	mikroinkluzje uwodnionych tlenków Fe
	czerwona (jaspis, karneol)	mikroinkluzje uwodnionych tlenków Fe
Chryzoberyl	żółta	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	efekt aleksandrytu	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Chryzokola	niebieska	Cu^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Cyrkon	niebieska	U^{4+}
Diament	purpurowa, różowa, czerwona	defekty struktury o nieustalonej naturze
	niebieska	rozproszone atomy boru
	zielona	centra barwne (zwykle agregaty dwóch lub czterech atomów azotu) i/lub błędy struktury krystalicznej
	żółta	centrum barwne (agregat trzech atomów azotu)
	pomarańczowa	centrum barwne (luka w agregacie azotu)
Diopfaz	zielona	Cu^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Cyanit (dys-ten)	niebieska	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (transfer ładunku) i Cr^{3+} (śladowy), koordynacja oktaedryczna
	zielenawa	V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	zmienna barwa	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Drawit (turmalin)	brunatna	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$, transfer ładunku
Elbait (turmalin)	niebieska	Fe^{2+} , koordynacja oktaedryczna
	żółtozielona	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna
	brunatna	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$, transfer ładunku
	różowa do czerwonej	Mn^{3+} , koordynacja oktaedryczna (napromieniowanie)
Enstatyt	brunatnozielonawa	Fe^{2+}
	zielona	Fe^{2+} z domieszką Cr^{3+}
Epidot	pleochroizm zielony i brunatny	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna zdeformowana
Euklaz	zielona	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	niebieska	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (transfer ładunku)
Fluoryt	fioletowa	dyfuzja (mikrowtrącenia kalcytu)
	niebieska	Y^{3+} + luka po F + 2 e ⁻
	zielona	Sm^{2+}

Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Fluoryt	żółtozielonawa	centrum barwne zawierające Y i Ce powiązane z luką po F
	żółta	centrum barwne $O_3^- = O_2$ zastępujące F
	różowa	centrum barwne $YO_2 (Y^{3+} + O_2^{3-})$
Gahnit i gahnospinel	niebieska	Fe^{2+} , koordynacja tetraedryczna
Glaukofan	niebieska	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, transfer ładunku
Grossular	zielona (tsavoryt)	V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	pomarańczowa (hessonit)	Mn^{2+} , koordynacja kubiczna zdeformowana, Fe^{3+}
Hematyt	szara (światło odbite) i czerwona (światło przechodzące)	Fe^{3+}
Hornblenda	zielona do brunatnej	Fe^{2+} (w różnym położeniu w sieci krystalicznej)
Hydrogrossular	zielona (żad transwalski)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa	Mn^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Jadeit	zielona (żad imperial)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	żółtozielona	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	fioletowa	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (transfer ładunku); syntetyczny żad barwiony jest Mn^{3+}
Kalcyt	różowa	CO^{2+}
Koral	niebieska, różowa, czerwona, czarna	pigmenty organiczne (konchiolina)
Kordieryt	fioletowa do niebieskiej	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (transfer ładunku)
	czerwona	wtrącenia hematytu i/lub lepidokrokitu
Kornerupin	niebieska	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	zielona	V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Korund	purpurowa	$Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ (transfer ładunku) i obecność Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	niebieska	$Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ (transfer ładunku) modyfikowany przez $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (transfer ładunku)
	żółta	$O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, transfer ładunku; Fe^{3+} i Ti^{3+} ; różne niestabilne centra barwne o nieustalonej strukturze
	pomarańczowa do brunatnej	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna i centrum barwne; udział Fe^{3+}
	różopomarańczowa (padparadża)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna i centrum barwne; Cr^{4+} , koordynacja oktaedryczna, Mg^{2+} zastępują dwa jony Al^{3+} w sieci krystalicznej

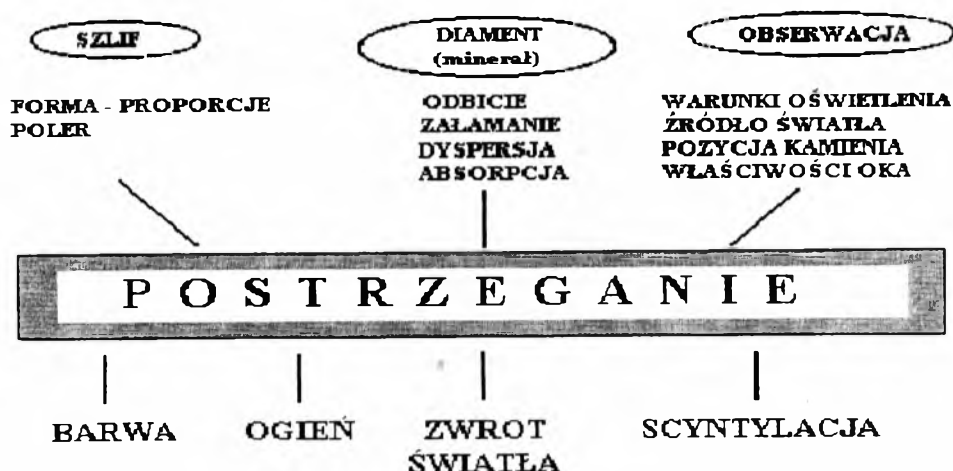
Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Korund	czerwona (rubin)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna oraz udział małej ilości V^{3+} i Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różne barwy	Cr^{3+} i/lub Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna; różne koncentracje chromoforów
Kwarc	fioletowa do purpurowej	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$, transfer ładunku + napromieniowanie
	niebieska	mikrowtrącenia niebieskiego dumortierytu, turmalinu lub ilmenitu
	zielona (praziolit)	Fe^{2+}
	zielona (awenturyń)	wtrącenia fuschytu (miki chromowej)
	żółtozielonawa	centrum barwne o nieustalonej strukturze
	żółta do pomarańczowej (cytryn)	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, transfer ładunku; różne centra barwne z udziałem Al^{3+}
	dymna	centrum barwne z udziałem Al^{3+}
	różowa	transfer ładunku między Ti^{4+} i Ti^{3+} ; centra barwne z udziałem O^- , Al^{3+} i P; wtrącenia dumortierytu
	biała (mleczna)	dyfuzja światła na wtrąceniach
Labrador	różne barwy	dyfrakcja światła przez strukturę wewnętrzną (labradorescencja)
	czerwona	mikrowtrącenia miedzi rodzimej
	pleochroiczna zielona i pomarańczowa	Cu^+
Lazulit	niebieska	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, transfer ładunku
Lazuryt	niebieska (lapis-lazuli)	S_3^- , transfer ładunku
Malachit	zielona	Cu^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Mikroklin	niebieskozielonawa (amazonit)	centrum barwne (Pb^{3+} i H_2O)
Oligoklaz	niebieska (kamień księżycowy)	dyfrakcja i interferencja światła w strukturze kryształu
	czerwona (kamień słoneczny)	awenturyscencja prowokowana przez wtrącenia hematytu lub lepidokrokitu
Oliwin	zielonożółta	Fe^{2+} , koordynacja oktaedryczna
	zielona	Fe^{2+} i ślady Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Opal	różne barwy (opal szlachetny)	dyfrakcja światła w strukturze wewnętrznej (opalizacja)
	pomarańczowa do czerwonej	mikrowtrącenia uwodnionych tlenków żelaza

Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Opal	zielona (praz)	mikrowtrącenia niklonośnych minerałów ilastych
	niebieskawa (opal pospolity)	dyfuzja światła (opalescencja)
Ortoklaz	żółta	Fe^{3+} , koordynacja tetraedryczna
	różowa do czerwonej	mikroinkluzje hematytu i/lub lepidokrokitu
Perła	różne barwy	dyfrakcja światła (orient i overton), pigmenty barwne (porfiryne)
Piemontyt	czerwonopurpurowa	Mn^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Plagioklaz	niebieska	centrum barwne (Pb i H_2O)
Pirop	czerwona do brunatnej	Fe^{2+} , koordynacja kubiczna zdeformowana
	czerwona	Fe^{2+} , koordynacja kubiczna zdeformowana oraz Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różne barwy	V^{3+} i/lub Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Rodochrozyt	różowa do czerwonej	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Rodonit	różowa	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Rutyl	niebieska (rutyl syntetyczny)	Ti^{3+}
Scheelit	żółta	Fe
Serpentyn	zielona	Cr^{3+} wokół wtrąceń chromitu
Sillimanit	niebieska	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, transfer ładunku
	żółta	Fe^{3+} lub Cr^{3+} w koordynacji tetraedrycznej
	brunatna	Fe^{3+} i wtrącenia faz bogatych w żelazo
Sinhalit	brunatna	$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (transfer ładunku) i Fe^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Spessartyn	pomarańczowa	Mn^{2+} , koordynacja kubiczna zdeformowana
Sfaleryt	żółta do czarnej	transfer ładunku pomiędzy Fe i S
	zielona	CO^{2-} , koordynacja tetraedryczna
Spinel	fioletowa do purpurowej	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna i Fe^{2+} , koordynacja tetraedryczna
	niebieska	Co^{2+} i Fe^{2+} , koordynacja tetraedryczna
	zielononiebieskawa	Fe^{3+} , Fe^{2+} , koordynacja tetraedryczna
	zielona (syntetyczny spinel)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa do czerwonej	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna

Minerał	Barwa	Przyczyna barwy
Spodumen	purpurowa do różowej (kunzyt)	Mn^{3+} , koordynacja tetraedryczna, Mn^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	zielona (hiddenit)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna i centrum barwne z udziałem Mn^{4+} ; V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Staurolit	brunatna	Fe^{2+} , koordynacja tetraedryczna
	niebieska	Co^{2+} , koordynacja tetraedryczna
Sugilit	purpurowa	Mn^{3+} , Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Taaffeit	czerwona do fioletowej	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Tektyt	zielonawożółta (mołdawit)	Fe^{2+} , koordynacja oktaedryczna
	brunatna	Fe^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Tytanit	zielona	znaczny udział żelaza
	zielona (tytanit chromowy)	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna; wtrącenia różowego węglanu
Topaz	niebieska	centrum barwne o nieznanym ustroju
	zielona	centrum barwne żółte i niebieskie
	żółta	centrum barwne o nieznanym ustroju
	pomarańczowa	centrum barwne żółte i Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
Tremolit	różowa	Mn^{3+}
	zielona (nefryt)	Cr^{3+}
Turkus	niebieska	Cu^{2+} , koordynacja oktaedryczna
Uwarowit	zielona	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	czerwona	centra barwne z udziałem Nb^{4+}
Zoisyt	niebieska (poprawiany tanzanit)	V^{4+} , koordynacja oktaedryczna oraz V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	brunatnofioletowa	V^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	zielona	Cr^{3+} , koordynacja oktaedryczna
	różowa (thulit)	Mn^{2+} , koordynacja oktaedryczna

Atrakcyjne efekty optyczne, którym często towarzyszy barwa, tworzy się sztucznie przez odpowiednie ukształtowanie bryły minerału. Ich powstanie jest możliwe dzięki istnieniu określonych „predyspozycji” optycznych minerału, np. dzięki wysokiej wartości refrakcji, dyspersji, czy dwójłomności tak „spreparowanego” minerału. Warto podkreślić, że jest to jedynie ingerencja czysto geometryczna i dotyczy formy kryształu, a nie jego właściwości fizycznych

lub chemicznych. Szczególnie dotyczy to minerałów bezbarwnych lub słabo zabarwionych, np. diamentu, cyrkonu, ponieważ powoduje radykalną poprawę walorów estetycznych kryształów, zwykle mało atrakcyjnych w ich naturalnej postaci. Nałożenie odpowiednio dobranego szlif może radykalnie zmienić ich wygląd. Na przykład szlif brylantowy nakłada się na diament w celu wydobycia z niego jak najkorzystniejszych walorów estetycznych (optycznych), ogólnie określanych mianem brylancji.



Rys. 102. Klasyfikacja czynników mających istotny wpływ na postrzeganie walorów estetycznych brylantu (wg www.gemology.ru)

Na brylancję składają się (rys. 102):

- brylancja właściwa, czyli tzw. życie lub zwrot światła; jest spowodowana całkowitym wewnętrznym odbiciem światła od płaszczyzn (fasetek) formujących podstawę brylantu; im więcej światła odbije się w podstawie brylantu i wróci do oka obserwatora, tym jest on żywszy; brylancja właściwa zależy od wielkości, wzajemnych proporcji oraz symetrii płaszczyzn (fasetek) formujących brylant;
- brylancja rozproszona, czyli tzw. ogień lub gra barw; jest pochodną dużej dyspersji współczynnika refrakcji diamentu; jej widoczność zależy od wielkości płaszczyzn i kąta nachylenia owych płaszczyzn w górnej części brylantu, czyli jego koronie;
- brylancja zewnętrzna, czyli tzw. scyntylacja, to krótkie błyski świetlne powstające głównie w wyniku chwilowego odbicia światła od powierzchni płaszczyzn korony podczas ruchu brylantem lub źródłem światła; znaczący wpływ na nią ma symetria geometryczna i optyczna brylantu oraz jakość poleru formujących go płaszczyzn (fasetek).

Wpływ szlifu na brylancję da się uzasadnić wzajemnymi proporcjami jego podstawowych parametrów. Proporcje poszczególnych elementów szlifu brylantowego wyraża się w procentach jego średnicy oraz w wartościach kątowych określających nachylenie fasetek korony i podstawy brylantu.

18. Luminescencja kryształów

Jarzenie, czyli tzw. zimne świecenie skał i substancji pod wpływem różnych czynników określa się mianem luminescencji. Odpowiedzialne za luminescencję promieniowanie powstaje w związku z przejściami tworzących jarzące ciało atomów lub cząstek ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Zjawisko to zostało zauważone przez badaczy już w XVI wieku. Zwrócono wówczas uwagę na świecenie w ciemności pewnych minerałów, takich jak niektóre diamenty czy rubiny, jeśli zostały one uprzednio naświetlone światłem dziennym.

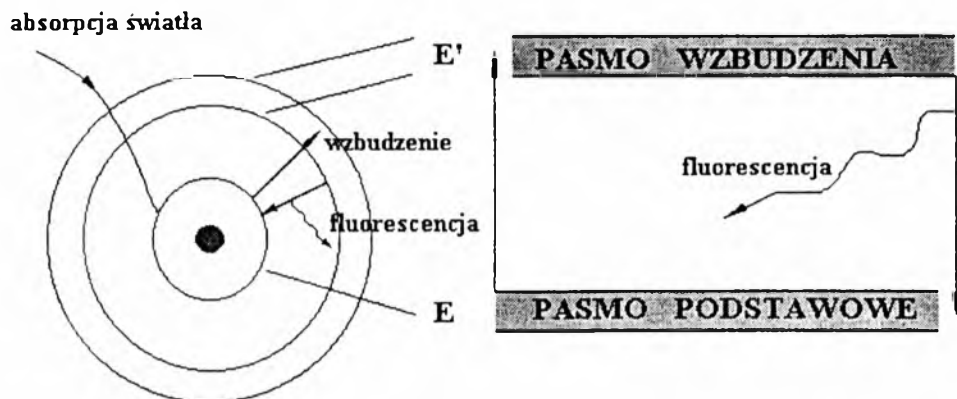
Energii wzbudzenia może dostarczyć:

- promieniowanie świetlne zarówno widzialne, jak i nadfioletowe (fotoluminescencja),
- wiązka przyspieszonych elektronów (promieni katodowych) — katodoluminescencja,
- promieniowanie rentgenowskie (rentgenoluminescencja),
- promieniowanie jonizujące (promieniowanie α , β , γ , promieniowanie kosmiczne) — radioluminescencja,
- reakcje chemiczne (chemiluminescencja),
- reakcje biochemiczne (bioluminescencja),
- rozcieranie, rozdrabnianie, kruszenie (tryboluminescencja),
- energia pola elektrycznego (ektroluminescencja),
- krystalizacja substancji (krystoluminescencja),
- ogrzanie poniżej temperatury żarzenia (termoluminescencja).

Dla świata minerałów najważniejsza jest fotoluminescencja. W zależności od szybkości gaśnięcia jarzenia po zaprzestaniu wzbudzania dzieli się ją na:

- fluorescencję,
- fosforescencję.

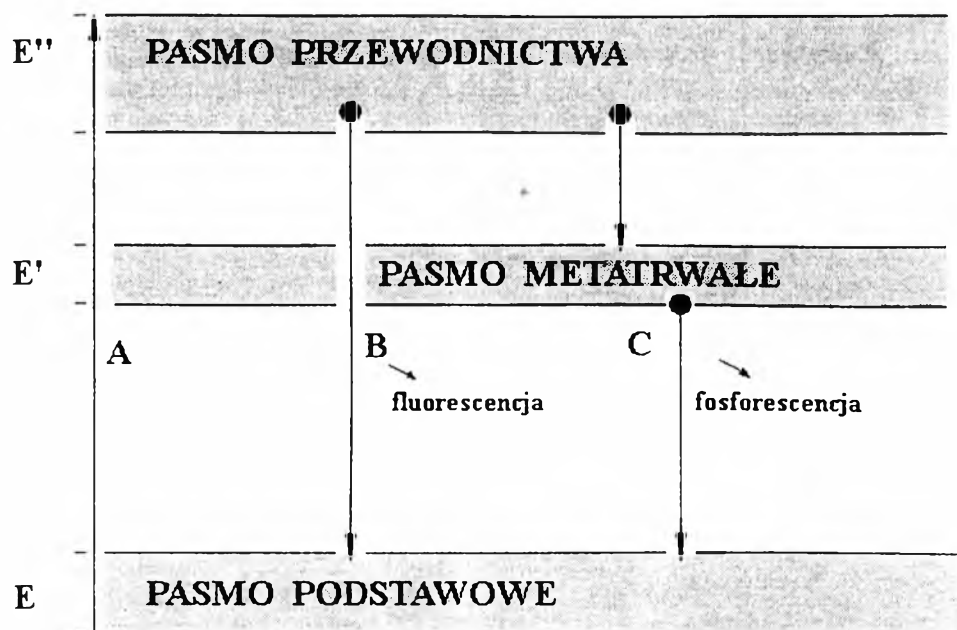
Fluorescencja, której nazwa wywodzi się od fluorytu, w którym to zjawisko najwcześniej zauważono, trwa praktycznie tak długo, jak długo trwa wzbudzanie. Jest to świecenie krótkotrwałe, bez dostrzegalnego opóźnienia (tzw. bezwładności), występujące przy samorzutnym powrocie wzbudzonego elektronu z wyższego poziomu



Rys. 103. Mechanizm fluorescencji (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

E — energia pasma podstawowego, E' — energia pasma wzbudzenia

energetycznego atomu lub cząsteczki na niższy poziom energetyczny (rys. 103). Promieniowanie to powinno trwać przynajmniej przez około 10^{-10} s. Czas jest tu ważny dla odróżnienia fluorescencji od rozproszenia i odbicia światła.



Rys. 104. Mechanizm fluorescencji (wg FRITSCHA, ROSSMANA, 1990—1991)

E — energia pasma podstawowego, E' — energia pasma metatrwałego, E'' — energia pasma przewodnictwa

Fosforescencja zaobserwowana na fosforach krystalicznych utrzymuje się jeszcze przez pewien czas po zaprzestaniu wzbudzania, a emisja światła fosforescencji następuje z pewnym opóźnieniem w stosun-

ku do momentu pochłonięcia energii wzbudzającej. Różni ją względem fluorescencji pewna bezwładność. Fosforescencja może trwać nawet wiele dni po zaprzestaniu wzbudzania. Mechanizm fosforescencji jest nieco inny niż fluorescencji, gdyż nie jest to zjawisko wewnątrzdrobinowe, lecz międzydrobinowe, a w grę wchodzi ugrupowania złożone z wielu cząsteczek. Warunkiem wystąpienia fosforescencji jest istnienie tzw. poziomów metatrwałych (rys. 104). Wzbudzeniu cząsteczki odpowiada przeniesienie elektronu do pasma przewodnictwa (rys. 104, przejście A). Część elektronów powraca wprost na poziom podstawowy z emisją fluorescencji (rys. 104, przejście B), a część przechodzi na poziom metatrwały i pozostaje tam przez pewien czas, aż do chwili przeniesienia (np. kosztem energii cieplnej) na poziom podstawowy z emisją fosforescencji (rys. 104, przejście C).

Luminescencja kryształów jest uwarunkowana istnieniem niewielkich domieszek obcych, czyli tzw. aktywatorów (tab. 13).

Tabela 13

Aktywatory luminescencji niektórych minerałów

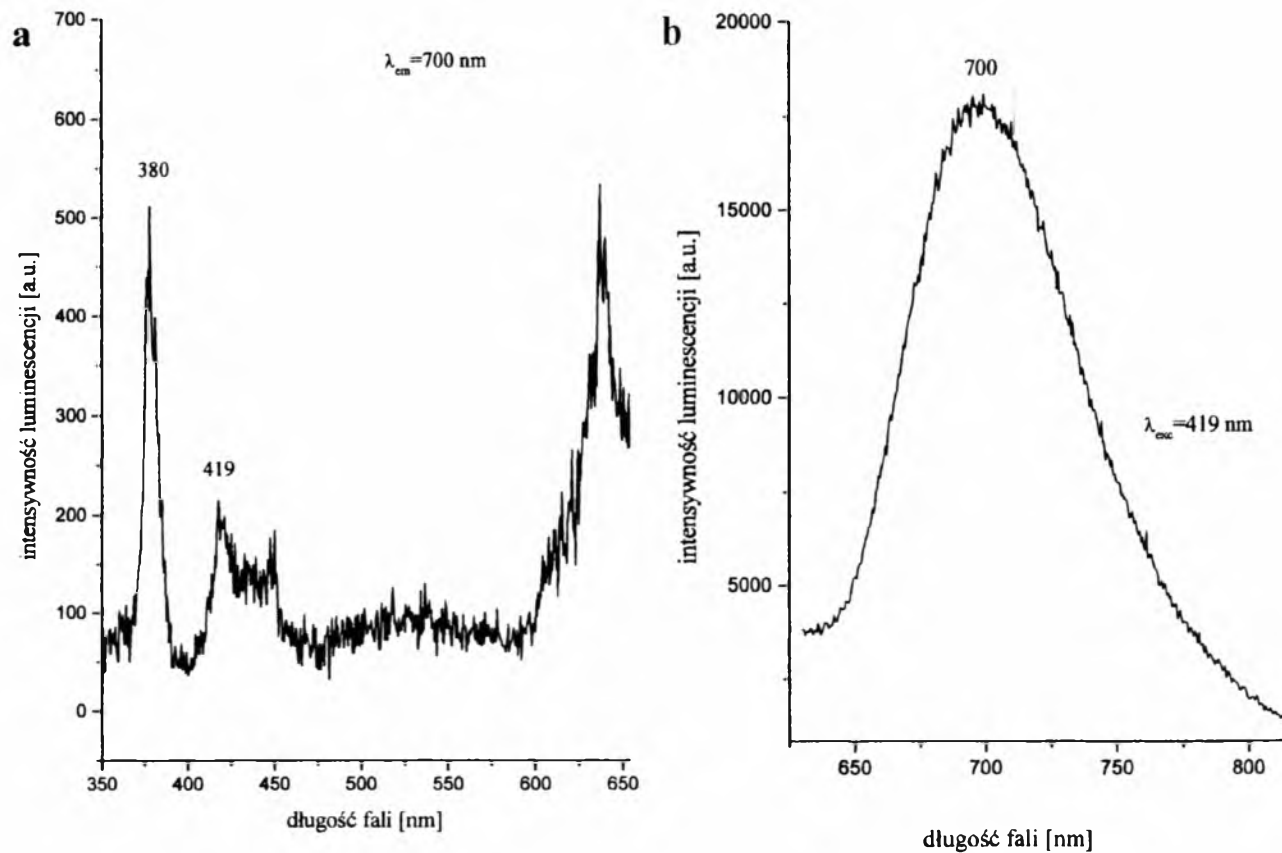
Aktywator	Barwa luminescencji	Minerał
Chrom	czerwona	chryzoberyl, cyanit (dysten), rubin (korund), szmaragd (chrom), uwarowit (granat)
	żółtopomarańczowa do czerwonej	rubin (korund), szafir (korund)
Mangan + ołów	czerwona	aksynit, halit, kalcyt
	pomarańczowa	sfaleryt, tremolit (amfibol)
	pomarańczowa do różowej	wollastonit
	żółtopomarańczowa	apatyt
	zielona	willemit
Mangan + tellur	czerwona	kalcyt
German	żółta	topaz
Europ	niebieska	andezyn (plagioklaz), fluoryt, ortoklaz (skaleń)
	niebieska do fioletowej	apatyt, kalcyt, danburyt
Hafn	pomarańczowa do żółtej	cyrkon
Itr	żółta, zielona	fluoryt
Samar	czerwona	kalcyt
Uran	żółtozielona do zielonej	apofyllit, aragonit, kalcyt, chalcedon, diament, halit
Wolfram	niebieska	scheelit
Stront	zielona	aragonit
Siarka	pomarańczowa	sodalit
	żółta	skapolit

Przez dodanie aktywatora do niektórych ciał krystalicznych, np. miedzi i srebra do siarczku cynku lub miedzi i bizmutu do siarczków ziem alkalicznych, otrzymuje się tzw. aktywowane fosfory krystaliczne. Mechanizm procesów prowadzących do luminescencji nie we wszystkich przypadkach jest dostatecznie poznany. Wiadomo jednak, że widmo świecenia (barwa) zależy głównie od rodzaju aktywatora, natomiast szybkość gaśnięcia efektu od momentu zaprzestania wzbudzania zależy w dużym stopniu od defektów strukturalnych, często nie związanych z domieszkami, lecz z uprzednią termiczną obróbką kryształu. Na przykład im pułapki są energetycznie głębsze, tym dłużej trwa fosforescencja.

Tabela 14

Luminescencja niektórych minerałów

Minerał lub substancja mineralna	Barwa jarzenia po naświetleniu promieniowaniem			
	światłym		katodowym	rentgenowskim
	widzialnym	ultrafioletowym		
Diament	fioletowa	zielona, niebieska, fioletowa	niebieska, zielona	niebieska
Fluoryt	fioletowa, zielona	fioletowa, zielona,	fioletowa, zielona	zielona
Szafir syntetyczny (korund)		ciemnoniebieska	brunatna	czerwona
Spinel syntetyczny	czerwona-wa	niebieskawo-biaława		zielona, niebieska
Rubin (korund)		czerwona		
Perły słodkowodne				zielona
Szmaragd (beryl)	zielona	czerwona		
Aleksandryt (chryzoberyl)		czerwona		
Apatyt		różowa, czerwona, fioletowa	żółta, lila, czerwona	żółta, zielona, niebieska
Cyanit (dysten)			malinowa	
Cyrkon		żółta, złota	żółta, złota	żółta, złota
Kalcyt		fioletowa, żółta, czerwona	czerwona	czerwona
Kwarc			szafirowa, różowa, fioletowa	
Scheelit		niebieska	niebieska	niebieska
Substancja bitumiczna (węglowodory)		zielona		



Rys. 105. Widmo ekscytacji (a) i emisji (b) kamienia księżycowego (mikroperytu)

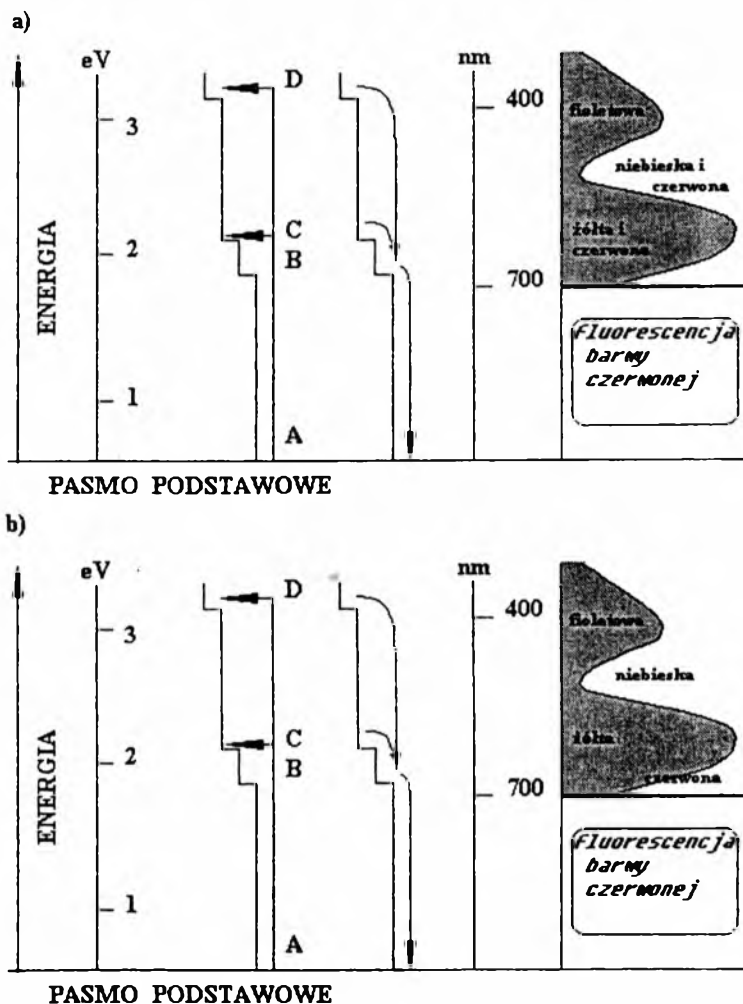
W praktyce mineralogiczno-gemmologiczno-petrograficznej dużą użyteczność mają:

- fotoluminescencja, z zastosowaniem pobudzania luminescencji promieniowaniem ultrafioletowym i fioletowym,
- rentgenoluminescencja, z zastosowaniem pobudzania luminescencji promieniowaniem rentgenowskim,
- katodoluminescencja, z zastosowaniem pobudzania luminescencji strumieniem elektronów; jest to jedna z metod badania minerałów mikroskopem elektronowym lub optycznym.

Analiza luminescencyjna polega na obserwacji i rejestracji różnych wtórnych efektów świetlnych powstających w wyniku bezpośredniego naświetlania powierzchni minerałów i skał wysokoenergetycznym promieniowaniem świetlnym (ultrafioletem) lub powierzchni wykonanych z nich odkrytych preparatów mikroskopowych, zgładów, wyrobów jubilerskich, bądź ociosów wyrobisk kopalnianych i kamieniołomów, powierzchni rdzeni wiertniczych czy też ścian odsłoneń terenowych. Metoda ta znalazła duże zastosowanie w mineralogii, w poszukiwaniu złóż niektórych minerałów, oraz w gemmologii jako jedna z podstawowych cech diagnostycznych niektórych kamieni jubilerskich. W badaniach laboratoryjnych korzysta się z niej głównie w celu wykrywania małych domieszek pierwiastków ziem rzadkich i substancji organicznych, z zastosowaniem specjalnie wyposażonych mikroskopów lub stanowisk badawczych (spektrometry luminescencji). W wersji uproszczonej jako cechę diagnostyczną wyzyskuje się zwykle barwę i intensywność jarzenia luminescencyjnego (tab. 14). W bardziej zaawansowanych badaniach i na potrzeby precyzyjnej identyfikacji oraz analizy minerału zbierane jest szczegółowe widmo emisji i wzbudzenia owego świecenia (rys. 105). Zagadnienia te są przedmiotem dociekań wyspecjalizowanej dziedziny wiedzy — spektrometrii. Chcąc wykorzystać precyzyjne badanie widma luminescencji, opracowano wiele specjalistycznych narzędzi — spektrometrów.

Cechą analizy luminescencyjnej jest to, że część energii wzbudzenia zamienia się w ciepło. Dlatego też energia światła wydobywającego się podczas luminescencji jest mniejsza od energii światła wzbudzającego. Innymi słowy, długość fali świecenia luminescencyjnego zawsze będzie większa od długości fali światła wzbudzającego — z wyjątkiem niewielkiej części widma, w której pasma wzbudzenia i luminescencji zachodzą na siebie. Widmo luminescencji zatem jest przesunięte w kierunku fal dłuższych w stosunku do widma absorpcji (rys. 106). Dla wielu kryształów widma te są symetryczne i mają się względem siebie jak lustrzane odbicia. Odległość dzielącą ich maksima nazywa się przesunięciem Stokesa. Im jest ono większe, tym łatwiej oddzieli się światło wzbudzone od wzbudzającego i unika wpływu „tła” na

czytelność widma. Luminescencję obserwuje się w kierunku prostopadłym do kierunku strumienia promieniowania wzbudzającego.



Rys. 106. Absorpcja, transmisja i emisja światła przez atomy chromu: a) w szmaragdzie (beryl), b) w rubinie (korund), (wg PAYETTE, 1994)

18.1. Lampy rtęciowe

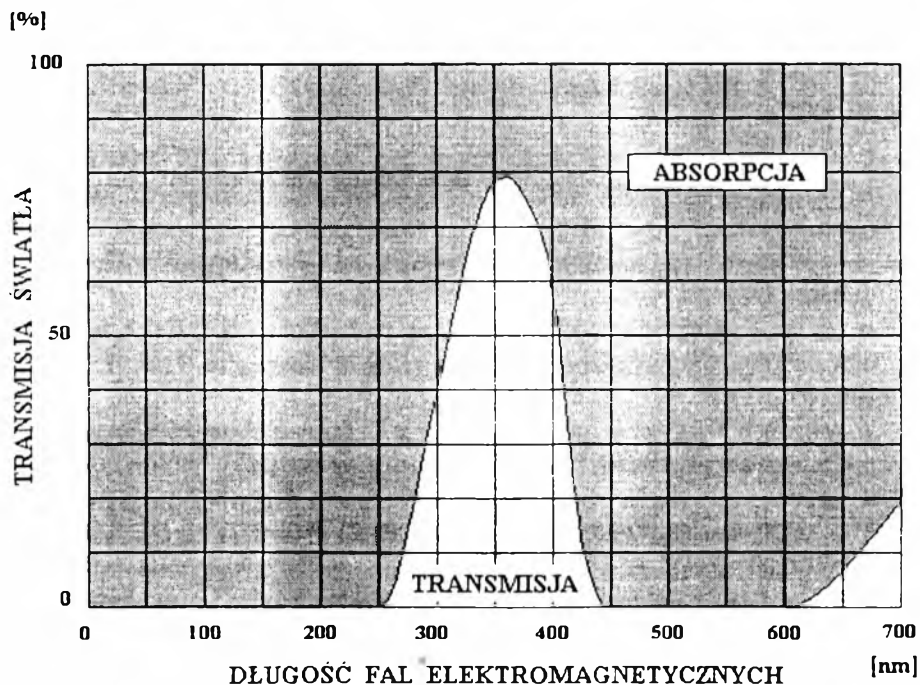
Niewidoczne dla oka promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 10 nm do 400 nm nazywane jest ultrafioletem (nad-

fioletem). W warunkach naturalnych promieniowanie to stanowi składową widma słonecznego, którego do powierzchni Ziemi dociera tylko część, o falach dłuższych niż 280 nm. Reszta ultrafioletu w znacznym stopniu zostaje pochłonięta przez atmosferę ziemską. W warunkach sztucznych do wytwarzania ultrafioletu używa się przeważnie lamp rtęciowych, zwanych niekiedy także lampami kwarcowymi lub ultrafioletowymi. Jest to bodaj najbogatszy pod względem ilości rozwiązań technicznych rodzaj źródeł promieniowania atomowego (cząsteczkowego).

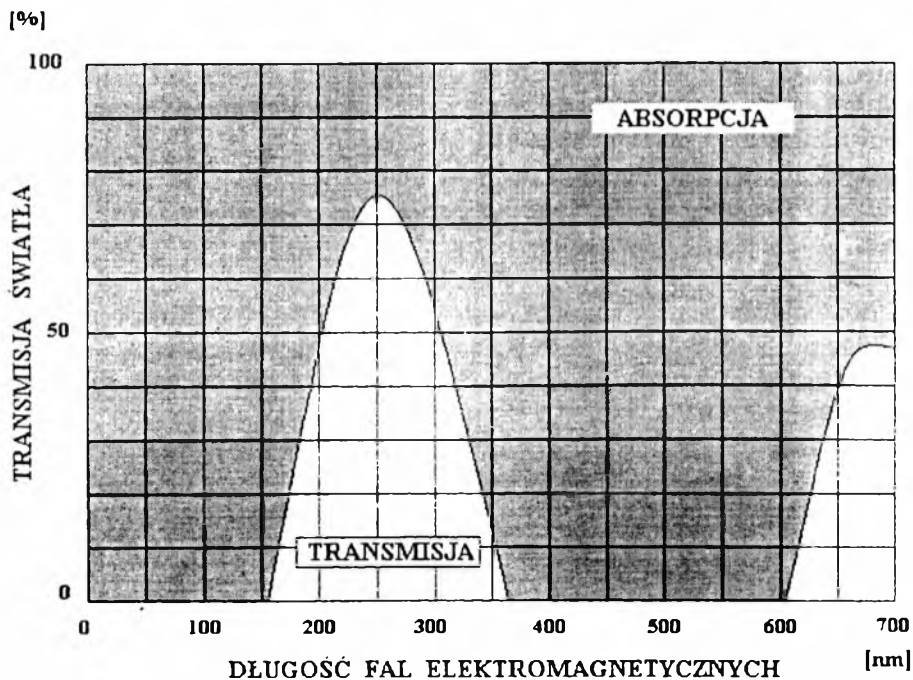
Lampa rtęciowa jest zwykle lampą próżniową o kształcie rurki, ampułki lub gruszki, wykonaną ze szkła kwarcowego. Otrzymuje się ją przez stopienie w temperaturze powyżej 1710°C kwarcu (kryształu górskiego) lub czystego kwarcytu. Odnacza się dużą odpornością chemiczną i fizyczną na działanie kwasów czy temperatury (do 1500°C występuje niski współczynnik rozszerzalności cieplnej). Wy różnia ją też wysoka przepuszczalność dla ultrafioletu; przepuszcza ultrafiolet o długości fali powyżej 180 nm, podczas gdy zwykle szkło tylko o długości fali powyżej 340 nm. Promieniowanie ultrafioletowe lampy rtęciowej wzbudzone jest polem elektrycznym. W próżni działa ono na atomy par rtęci z dodatkiem atomów gazów szlachetnych lub pierwiastków ziem rzadkich. Natężenie emitowanego promieniowania zależy od ciśnienia par rtęci i towarzyszących jej pierwiastków oraz od natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Lampy rtęciowe mają charakterystyczne widmo z przewagą bardzo krótkich fal elektromagnetycznych, głównie o długościach: 253,7 nm, 313,1 nm i 365,4 nm. Do badania luminescencji minerałów przydatne są dwa zakresy ultrafioletu:

- zawierający fale o długości 400—300 nm, czyli tzw. bliski ultrafiolet, lub długofalowy ultrafiolet oznaczany symbolem UVL; zakres ten w żargonie gemmologicznym bywa nazywany „fioletowym światłem” ,
- zawierający fale o długości 300—200 nm, czyli tzw. daleki ultrafiolet lub krótkofalowy ultrafiolet, oznaczany symbolem UVC; zakres ten w żargonie gemmologicznym bywa nazywany „czarnym światłem”.

Długofalowy ultrafiolet jest wytwarzany przez wysokociśnieniowe lampy rtęciowe wyposażone w filtr Wooda (szkło zawierające kobalt i śladowe ilości niklu), który umożliwia przenikanie tylko długofalowego ultrafioletu, z maksimum natężenia około 366 nm (rys. 107). Krótkofalowy ultrafiolet zaś jest wytwarzany przez niskociśnieniowe lampy rtęciowe wyposażone w filtr Chance OX, dzięki któremu następuje przenikanie krótkofalowego ultrafioletu z maksimum natężenia około 254 nm (rys. 108). Wyniki testowania luminescencji kryształów w krótko- i długofalowym ultrafiolecie wzajemnie się uzupełniają.



Rys. 107. Charakterystyka promieniowania wysokociśnieniowej lampy rtęciowej z filtrem Wooda (wg PAYETTE, 1994)



Rys. 108. Charakterystyka promieniowania niskociśnieniowej lampy rtęciowej z filtrem Chance OX (wg PAYETTE, 1994)

Bardziej pospolite są minerały poddające się stymulacji długofalowym ultrafioletem. Łatwiejsze do obserwacji i interpretacji są natomiast kryształy stymulowane krótkofalowym ultrafioletem. Warto pamiętać, że promieniowanie ultrafioletowe jest szkodliwe dla organizmów żywych, należy chronić zwłaszcza oczy i skórę rąk. Komfort oraz bezpieczeństwo obserwacji zapewnia komora obserwacyjna.

Badanie lampą kwarcową polega na oświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym obiektu z odległości od kilku do kilkunastu centymetrów i obserwacji powstałej barwy luminescencji oraz jej natężenia. Warto pamiętać, że tylko pewne minerały wykazują luminescencję, a część z nich może ją mieć tylko w jednym zakresie ultrafioletu. Ponadto różne minerały mogą ujawniać podobną barwę i natężenie luminescencji.

18.2. Testery fluorescencji

Najprostszym narzędziem weryfikacji właściwości fluorescencyjnych kryształów są filtry. Zasada działania filtra polega na przepuszczeniu fluorescencji wzbudzonej silnym źródłem światła, np. żarowym o mocy 250–500 W, gdy tymczasem pozostałe odcinki widma widzialnego są eliminowane, czyli pochłaniane przez filtr.

Do najbardziej rozpowszechnionych testerów fluorescencji należą:

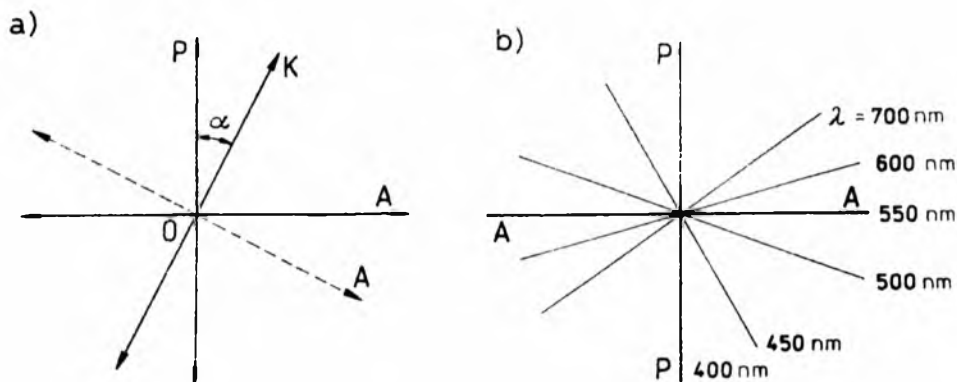
- Filtr Chelsea. Jest dostosowany do przepuszczania światła w ciemnoczerwonym (powyżej 690 nm) i żółtozielonym (570–630 nm) odcinku widma widzialnego, co odpowiada zakresem świecenia fluorescencyjnemu chromu. Jeśli kryształ w funkcji chromoforu zawiera chrom, np. szmaragd (beryl), rubin (korund), spinel czerwony, aleksandryt (chryzoberyl), to jego obecność ujawni się fluorescencją barwy czerwonej o różnym stopniu intensywności. Barwa świecenia będzie widoczna za pośrednictwem filtra fluorescencji.
- Filtr szmaragdowy (Emerald filter; Nihou Hoseki–Kiyai Co. Ltd) — o możliwościach takich samych, jak filtr Chelsea.
- Dyskryminator rubinów (Ruby discriminator R.L. Kuehn Inc.) — o możliwościach podobnych do filtra Chelsea.
- Filtr Sterek A (D. Walters). Przeznaczeniem filtra jest testowanie szafiru (korundu) i akwamarynu (berylu) w celu odróżnienia tych minerałów od imitacji z syntetycznego spinelu. Przepuszcza promieniowanie widzialne barwy żółtozielonej do niebieskozielonej.

Badanie testerem ma charakter pomocniczy, sondażowy i powinno być potwierdzone innymi metodami badania luminescencji.

19. Kryształy optycznie aktywne

Niektóre kryształy zalicza się do grupy optycznie aktywnych (optycznie czynnych). Są to kryształy wykazujące zdolność skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła o pewien kąt (rys. 109). Wyróżnia się wśród nich kryształy:

- prawoskrętne, skręcające płaszczyznę polaryzacji światła o pewien kąt w prawo i oznaczane jako dodatnie („+”),
- lewoskrętne, skręcające płaszczyznę polaryzacji światła o pewien kąt w lewo i oznaczane jako ujemne („-”).



Rys. 109. Skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła

a) w świetle monochromatycznym (α — kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła),
b) w świetle o różnej długości fali λ

Efekt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła uzyskany za pomocą mikroskopu ze względu na niewielką grubość preparatu mikroskopowego (0,02—0,03 mm) uchodzi uwadze obserwatora, gdyż kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji jest proporcjonalny do grubości preparatu mikroskopowego. Zjawisko to uwidacznia się wyraźnie dopiero w grubszych obiektach, o grubości rzędu milimetra i więcej, np. w postaci tzw. efektu „oka” w konoskopowych obserwacjach polaryskopowych niektórych wyrobów z kwarcu (kryształu górskiego).

Stosunek wielkości kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła do grubości obiektu skręcającego płaszczyznę polaryzacji, wyrażonej w milimetrach, nazywamy skręceniem właściwym. Jest to cecha indywidualna minerałów nie mająca większego znaczenia identyfikacyjnego w petrograficznej praktyce mikroskopowej, bywa natomiast wielce przydatna w diagnostyce gemmologicznej niektórych minerałów i wyrobów jubilerskich z nich wykonanych, np. z kwarcu.

Aktywność optyczna jest właściwością licznych związków chemicznych, szczególnie organicznych. Mogą one występować w stanie stałym (w tym krystalicznym), ciekłym i w roztworach. Właściwość ta jest szczególnie pospolita w produktach naturalnych, np. cukrach, aminokwasach, alkaloidach, a wykrył ją D.F.J. Arago w kryształach kwarcu w 1811 roku.

Zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła zachodzi w kryształach anizotropowych tylko w kierunku osi optycznej i w kierunkach do niej zbliżonych. Na przykład, w kwarcu promienie światła odchylone od osi optycznej bardziej niż o 24° nie ulegają skręceniu. Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przez kryształy optycznie aktywne zależy też od długości fali użytego światła (tzw. dyspersja obrotowa światła). Dla niektórych substancji skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła nadfioletowego jest kilkanaście razy większe od skręcenia płaszczyzny polaryzacji w świetle czerwonym.

Wśród minerałów największe skręcenie właściwe wykazują:

- cynober (HgS), $325^\circ/\text{mm}$ (w świetle czerwonym),
- kwarc (SiO_2), $16^\circ/\text{mm}$ (w świetle czerwonym).

Minerały dwuosiowe optycznie nie dostarczyły dotychczas przykładu skręcenia płaszczyzny polaryzacji, choć zjawisko to jest pospolite w kryształach dwuosiowych substancji organicznych (kwas winowy, cukier trzcinowy, sól Seignette'a). Niektóre kryształy należące do układu regularnego wykazują zdolność skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła, przy czym zdolność ta jest w nich niezależna od kierunku.

Zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła w kryształach należących do układu regularnego tłumaczy się kołową polaryzacją światła. Prędkość każdego z powstałych drgań kołowych różni się i w miarę przenikania światła przez płytkę krystaliczną powoduje wzrost kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła. W konsekwencji tego należy przyjąć, że niektóre kryształy z układu regularnego — optycznie aktywne — są dwójłomne, choć jest to dwójłomność związana z polaryzacją kołową, a nie liniową. W warunkach polaryzacji liniowej nie są one dwójłomne.

Zjawisko aktywności optycznej niektórych minerałów pozostaje w bezpośrednim związku z ich strukturą. Już w ubiegłym wieku podejrzewano, że aktywność optyczną niektórych kryształów powoduje ich struktura śrubowa. Okazało się, że kryształy skręcające płasz-

czyzną polaryzacji światła w prawo („ + ”) mają osie symetrii śrubowej prawe, a kryształy skręcające płaszczyznę polaryzacji w lewo („ - ”) mają osie symetrii śrubowej lewe. Gdy w kryształach występują jednocześnie prawe i lewe śrubowe osie symetrii, zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła nie występuje.

Aktywność optyczną cieczy i roztworów tłumaczy się asymetryczną budową tworzących je cząstek.

20. Anomalie optyczne w kryształach

Odstępstwa od przewidzianego teorią przebiegu zjawisk optycznych w kryształach o określonym poziomie symetrii geometrycznej i z zastosowaniem światła spolaryzowanego liniowo określa się mianem anomalii optycznych.

Ciała optycznie izotropowe mogą się stać dwójłomne w wyniku działania różnych czynników wytwarzających w nich anizotropię, czyli tzw. dwójłomność wymuszoną. Zjawisko to zostało zauważone w 1813 roku przez T.J. Seebecka i zbadane dokładniej przez D. Brewstera w 1816 roku (z wykorzystaniem szkła).

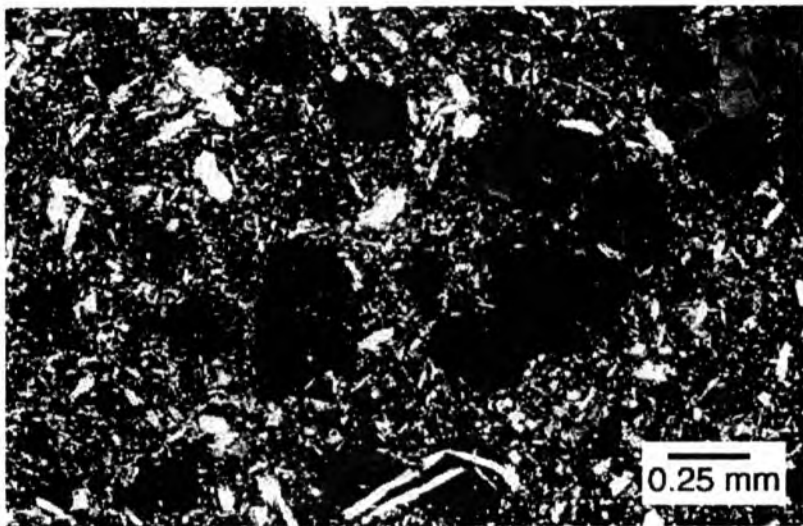
Dwójłomność wymuszona różnych substancji izotropowych (w tym i kryształów izotropowych) może być wywołana przez:

- odkształcenia, np. deformacje mechaniczne,
- naprężenia, np. skutek nierównomiernego ogrzewania lub studzenia, szokiem termicznym, szokiem ciśnieniowym,
- zmiany wewnętrznej symetrii geometrycznej kryształu z zachowaniem jego postaci zewnętrznej, np. kryształy naśladowcze, czyli mimetyczne,
- wpływ zewnętrznego pola elektrycznego.

Wywarcie nacisku, obciążenie lub rozciągnięcie ciała izotropowego powoduje przekształcenie go w ciało optycznie jednoosiowe, przy czym kierunek osi optycznej zlewa się z kierunkiem wywartego nacisku, obciążenia czy rozciągnięcia, a powstała różnica współczynników załamania światła (Δ) jest proporcjonalna do zaistniałego odkształcenia. Podobny efekt powstaje w wyniku naprężeń wywołanych w ciele izotropowym przez zakłócenie struktury wewnętrznej. Zjawisko to występuje dość często w minerałach izotropowych tworzących szeregi izomorficzne, np. granaty, gdy objętości jonów zastępujących się wzajemnie w strukturze kryształu różnią się znacząco. Podobny efekt optyczny powstaje na skutek zakłócenia wzrostu kryształu (defekty wzrostu).

Dość pospolitym zjawiskiem w kryształach regularnych jest załamywanie się struktury geometrycznej minerału o wyższej symetrii i przejście w strukturę o niższej symetrii z powodu zmiany

temperatury, przy czym przemiana ta jest odwracalna (enancjotropowa) i spontaniczna. Za pomocą mikroskopu ujawnia się tzw. splotem mimetycznym lub prążkowaniem mimetycznym (rys. 110). Przykłady dostarcza regularny leucyt α , który w temperaturze około 620—560°C przechodzi w leucyt β , pseudoregularny o tetragonalnej, rombowej lub jednoskośnej symetrii wewnętrznej. Podobne właściwości ujawnia także phillipsyt, perowskit, boracyt, analcym itp.



Rys. 110. Mimetyzm leucytu (polaroidy skrzyżowane, pow. 80 x)

Dwójłomność wymuszona może powstawać w izotropowych ciałach stałych, ciekłych i gazowych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (zjawisko Kerra). Powstała dwójłomność jest proporcjonalna do kwadratu natężenia przyłożonego pola elektrycznego i zależy od rodzaju materiału, długości fali światła oraz temperatury (tzw. stała Kerra) zastosowanych w eksperymencie.

Z anomalii optycznych korzysta się w elastooptyce w celu dowodowego wyznaczenia wielkości naprężeń w przezroczystych, bezpostaciowych ciałach izotropowych (w szkle, celulozie, żelatynie, żywicach akrylowych itp.), wykazujących pod wpływem odkształceń i naprężeń dwójłomność wymuszoną. Tak wywołana anizotropia może być w prosty sposób mierzona metodami optycznymi i pozwala na wyznaczenie naprężenia w dowolnym punkcie badanego obiektu. Badania elastooptyczne okazały się niezwykle użyteczne w określaniu naprężeń modelowych konstrukcji o skomplikowanym kształcie, gdzie obliczenia teoretyczne są nader pracochłonne lub wręcz niewykonalne. Omawiana metoda może znaleźć zastosowanie także w wykrywaniu naprężeń szkodliwych lub niepożądanych. Czasem ujawnia się nią obecność naprężeń nieprzewidywalnych.

Na osobną uwagę zasługują tzw. ciecze krystaliczne, czyli ciecze optycznie anizotropowe charakteryzujące się uporządkowanym ułożeniem cząsteczek, które je tworzą. Uporządkowanie to powoduje wytworzenie się dwójłomności cieczy. Ciecze krystaliczne mają właściwości optyczne kryształów anizotropowych jednoosiowych. W ściśle określonej temperaturze ciecz krystaliczna przekształca się w kryształ rzeczywisty lub w zwykłą ciecz, tj. substancję optycznie izotropową. Dotychczas stwierdzono około dwóch tysięcy rozmaitych cieczy krystalicznych. Są to ciała ciekłe, organiczne, jak olejan amonu, octan cholesterolu, przybierające w odpowiednich warunkach postać wielościanu o zaokrąglonych ścianach i krawędziach. Ciekłe kryształy zetknięte ze sobą łączą się jak krople cieczy.

Anomalie optyczne występują też w ciałach optycznie anizotropowych. Kryształy jednoosiowe poddane odkształceniom lub naprężeniom w kierunku skośnym lub prostopadłym do osi optycznej stają się optycznie dwuosiowe. Mogą ulegać zaburzeniom wewnętrznym, np. struktury kryształu. Zaburzenia te przejawiają się mikroskopowo falistym lub plamistym wygaszaniem światła spolaryzowanego przez kryształ pozornie jednorodny i niezdefektowany lub — rzadziej spotykaną — sektorowością nieregularną. Zdarzające się w minerałach blaszkowych deformacje plastyczne pakietów optycznie skutkują zaburzeniami w sposobie wygaszania światła spolaryzowanego.

W kryształach pierwotnie anizotropowych może dochodzić do izotropizacji z wytworzeniem się w ostatecznym stadium przemian tzw. stanu metamiktycznego. Stan ten zwykle jest następstwem destrukcji sieci przestrzennej kryształu przez wysokoenergetyczne promieniowania (głównie α) powstające w wyniku spontanicznego rozpadu pierwiastków promieniotwórczych, których atomy zostały inkorporowane w sieć krystaliczną minerału. Źródłem promieniowania przeważnie są rozpadające się samorzutnie atomy uranu i toru, rzadziej innych pierwiastków promieniotwórczych. Stan metamiktyczny przypomina w swej istocie stan szklisty, koloidalny lub żelu. Minerał ulegający wtórnej izotropizacji obniża niektóre parametry fizyczne, np. gęstość względną, współczynniki refrakcji, dwójłomność, pleochroizm, adsorbując jednocześnie cząsteczki H_2O . Przez ogrzanie zizotropizowanego minerału można zregenerować jego strukturę krystaliczną, przy czym wydziela się wówczas pewna ilość energii wyrażająca się efektem egzotermicznym na krzywej DTA, otrzymywanej w analizie termicznej zizotropizowanego minerału.

Wśród minerałów skałotwórczych zjawisko wtórnej izotropizacji zachodzi najczęściej w cyrkonie (zizotropizowany minerał jest nazywany malakonem lub cyrtolitem, gdy zawiera większą ilość H_2O) i allanicie (ortycie), czyli odmianie epidotu o dużej zawartości pierwiastków ziem rzadkich (ceru, lantanu i prazeodymu). Zjawisko

wtórnej izotropizacji jest dość częste w minerałach bogatych w uran (z wyjątkiem uraninitu) i tor (z wyjątkiem thorianitu). Uraninit i thorianit, mimo że są minerałami o największej zawartości uranu, nie ulegają metamiktyzacji, gdyż mają bardzo prostą strukturę i dużą jonowość wiązań (współczynnik jonowości 0,7), co wyraża się np. wysoką temperaturą topnienia UO_2 , wynoszącą 2880°C .

21. Reakcje fotochemiczne w kryształach

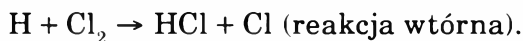
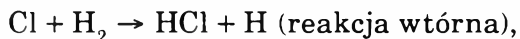
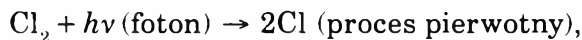
Reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem energii promieni świetlnych (widzialnych, nadfioletowych i podczerwonych) nazywa się reakcjami fotochemicznymi.

W większości reakcji fotochemicznych można wyróżnić:

- proces pierwotny, spowodowany bezpośrednim działaniem światła,
- wtórne reakcje chemiczne, zachodzące już bez udziału światła.

Proces pierwotny polega na pochłonięciu przez jon lub cząsteczkę reagenta kwantu światła ($h\nu$ — fotonu), co wywołuje zmianę stanu elektrycznego ciała (wzrost energii elektronów reagenta wywołuje aktywizację reagenta lub odszczepienie elektronu). Zaktywizowany reagent może ulegać wtórnym reakcjom chemicznym, przekazywać uzyskaną energię innym jonom lub cząsteczkom. Tłumaczy się tym między innymi sensybilizacyjne (sensybilizacja to zmiana wrażliwości reagentów na pewien rodzaj bodźca przez niewielki dodatek innej substancji) działanie niektórych nieorganicznych i organicznych związków chemicznych, jak np. chlorofilu, karotenoidów, antocyjanów, niektórych związków siarki, złota, czy barwników cyjaninowych. Zaktywizowany reagent może utracić ponadto energię uzyskaną w wyniku napromieniania.

Reakcje fotochemiczne często bywają reakcjami łańcuchowymi:



Wydajność kwantowa reakcji fotochemicznych (czyli stosunek lc/N , gdzie lc jest liczbą cząsteczek, które przereagowały chemicznie, a N — liczbą pochłoniętych fotonów) może być niekiedy bardzo duża i dochodzić do 10^5 — 10^7 .

Reakcje fotochemiczne są podstawą wielu procesów biochemicznych: fotosyntezy, otrzymywania witaminy D₂ i chemicznych, np.: polimeryzacji antracenu, chlorowania benzenu, procesu fotograficznego.

Zgodnie z prawem Einsteina, jedna molekula reagenta pochłania jeden foton, przy czym aktywizacja reagenta może nastąpić pod wpływem fal elektromagnetycznych, których $h\nu$ jest większy od progu wzbudzenia reagenta (energii aktywnej reagenta). Krótsze fale elektromagnetyczne są bardziej aktywne fotochemicznie. Warunkiem funkcjonowania prawa Einsteina jest małe natężenie strumienia światła. W strumieniu o dużym natężeniu może dochodzić do pochłonięcia przez cząsteczkę reagenta większej liczby kwantów (fotonów), których suma powoduje dopiero przekroczenie progu wzbudzenia reagenta, np. dysocjacja CO₂, BCl₃ czy SF₆ pod wpływem intensywnego promieniowania podczerwonego. Wynalezienie lasera umożliwiło uzyskiwanie wiązek o dostatecznym natężeniu światła. Obecnie zjawisko to wykorzystuje się powszechnie w procesach technologicznych.

Już od dawna wiadomo, że pod wpływem światła pojawia się barwa w grubszych warstewkach soli kamiennej (halitu) i innych chlorowcowych solach metali alkalicznych. Ukazanie się barwy następuje wskutek wydzielenia się atomów lub koloidalnych cząstek metali alkalicznych pod wpływem działania światła. W podobny sposób reagują na światło krystaliczne sole srebra.

W solach srebra pod wpływem światła zachodzi reakcja fotochemiczna. W jej rezultacie oswobodzone elektrony neutralizują jony srebra i przekształcają je w atomy (metaliczne srebro). Warto przy tym zauważyć, że kryształki AgBr — główny składnik błon światłoczułych — nie ulegają bezpośredniej reakcji fotochemicznej. Są na nią narażone bardziej reaktywne pod wpływem światła siarkowe związki srebra, powstające na powierzchni owych kryształków w czasie przygotowywania emulsji światłoczułej. Siarkowe związki srebra powstają w wyniku reakcji kryształków bromku srebra z siarką zawartą w żelatynie. Jeżeli żelatyna zostanie oczyszczona z siarki, to staje się nieprzydatna do przygotowywania emulsji światłoczułej.

Utworzony ze srebra atomowego (metalicznego) pod działaniem światła obraz nosi nazwę obrazu utajonego. Atomy srebra są tak nieliczne (10^{-7} g/cm²), a warstwa emulsji światłoczułej tak cienka (2—20 μm), że powstały obraz wymyka się bezpośredniej obserwacji. Warto zaznaczyć, że silnie rozdrobnione srebro metaliczne jest barwy czarnej. Dopiero grubsze warstwy emulsji światłoczułej dają możliwość określenia rozmieszczenia atomów metalu, np. srebra. Powstały przez naświetlanie emulsji światłoczułej obraz utajony zachowuje się długo, choć powoli znika. Znikanie da się znacznie przyspieszyć działaniem długofalowego promieniowania świetlnego — światłem czerwonym lub pomarańczowym. Jest to tzw. efekt Herschela.

Obraz utajony może zostać ujawniony na drodze chemicznej (wywołanie i utrwalenie). Powstałe pod wpływem światła na powierzchni kryształków bromku srebra zarodkowe centra pozwalają na działanie chemicznego „wywoływacza”. W efekcie bromek srebra przekształca się wokół tych centrów, redukując się do srebra atomowego (metalicznego). Obserwując proces pod mikroskopem, zauważa się, że zapoczątkowany w centrach zarodkowych prowadzi on do wydzielania metalicznego srebra w całym kryształce i tworzenia się różnokształtnych wypustek. Z jednej strony, im większe było natężenie światła odpowiedzialnego za powstanie obrazu utajonego, tym więcej kryształków bromku srebra miało centra zarodkowe i tym efektywniejsze było działanie „wywoływacza” chemicznego. Z drugiej strony, im większe były kryształki bromku srebra, tym silniejszy był skutek działania „wywoływacza” chemicznego na powierzchnię zawierającą wytworzone światłem centra zarodkowe (zwiększona czułość emulsji światłoczułej), ale jednocześnie otrzymano w ten sposób mniej precyzyjny obraz działania światła na kryształki światłoczułe (obniżona rozdzielczość i możliwość rejestracji szczegółów).

Wywoływaczami chemicznymi są mieszaniny substancji:

- silnie redukujących, takich jak metol, hydrochinon, glicyna, amidol, fenidon, pirokatechina, pirogallol, paraaminofenol,
- alkalizujących, takich jak węglany, fosforany, borany alkaliczne, wodorotlenki,
- hamujących, takich jak bromek potasu, benzotriazol, rozpuszczonych w różnej konfiguracji i różnych proporcjach w wodzie.

Uzyskany obraz rozmieszczenia drobnoziarnistego srebra metalicznego wymaga utrwalenia. Proces utrwalenia polega na usunięciu z emulsji światłoczułej substancji światłoczułej nie wyzyskanej uprzednio i przeprowadzenie jej do roztworu. Utrwalaczem jest zwykle tiosiarczan sodu z dodatkiem kwaśnego siarczynu albo pirosiarczynu sodu lub potasu.

22. Kryształy pod mikroskopem polaryzacyjnym

Mimo ogromnego postępu w metodach badania minerałów i skał mikroskop polaryzacyjny nadal jest narzędziem niezwykle użytecznym. Badania mikroskopowe pozwalają na szybką, pewną i taną identyfikację licznych minerałów i skał oraz wielu innych substancji nieorganicznych i organicznych. W odróżnieniu od pozostałych metod instrumentalnych, niekiedy bardzo wyrafinowanych, pozwalają na równoczesne określenie rodzaju minerału, sposobu jego wykształcenia, budowy wewnętrznej oraz rozmieszczenia i zawartości w skale.

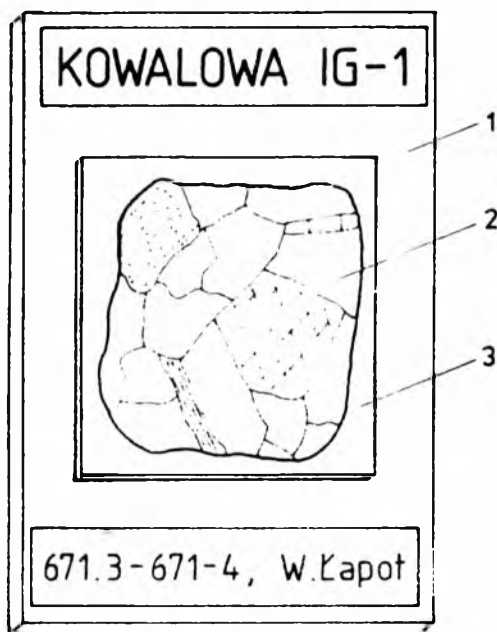
Mikroskop polaryzacyjny został skonstruowany około 1834 roku przez W.H.F. Talbota (1800—1877). Do badania minerałów i skał zastosował go po raz pierwszy H.C. Sorby (1826—1908) około 1849 roku, kładąc podwaliny nowoczesnej petrografii pracą *On the microscopical structure of crystals. Indicating the origin of minerals and rocks* w 1858 roku. H.C. Sorby stał się również prekursorem wykorzystania mikroskopu polaryzacyjnego w metalografii. Jego dziełem były pierwsze standaryzowane preparaty mikroskopowe z minerałów i skał.

22.1. Preparaty mikroskopowe

W badaniach mikroskopowych używa się następujących preparatów:

- do badań w świetle przechodzącym (tzw. płytki cienkie — wykonywane z minerałów i skał, w tym i węgla) — rys. 111,
- do badań w świetle odbitym (tzw. zgłady — wykonywane z metali, węgla i minerałów silnie absorbujących światło, głównie kruszcowych),
- uniwersalne (tzw. polerowane płytki cienkie, wykonywane z minerałów i skał, rzadziej kruszców).

Preparaty mikroskopowe powstają przez obróbkę skrawka minerału lub skały, zwykle o wielkości 25 x 25 mm. Przez ścieranie i polerowanie proszkami i pastami szlifierskimi (np. pyłem korundowym lub karborundowym zwilżonym wodą, naftą, olejem) pod kontrolą mikroskopową dąży się do ścienienia skrawka aż do grubości 0,02–0,03 mm. Preparaty mikroskopowe do badań w świetle odbitym mogą mieć dowolną grubość, zwykle jednak jest to kilka centymetrów.



Rys. 111. Preparat mikroskopowy (tzw. płytka cienka) do badań polaryzacyjnym mikroskopem transmisyjnym

Tylko preparaty z węgla wykorzystywane do badań w świetle przechodzącym muszą być bardzo cienkie (3—10 μm , czasem tylko 0,5 μm). Badany skrawek materiału, a zwłaszcza skały może mieć nadaną precyzyjną orientację w przestrzeni w stosunku do jakiegoś układu odniesienia, np. geograficznego. Są to tzw. preparaty orientowane. Można je uzyskać jedynie z prób skalnych pobieranych z zachowaniem orientacji względem określonego układu odniesienia, np. siatki geograficznej. Preparaty mikroskopowe wykonuje się z drobnych okruchów skalnych i mineralnych (tzw. preparaty proszkowe lub ziarnowe). Tego rodzaju preparaty szczególnie często otrzymuje się ze skał sypkich (np. z piasków, z frakcji ciężkiej skał osadowych) lub z węgla. Do zlepiania i klejenia preparatów mikroskopowych stosuje się substancje dobrze przejrzyste, których współczynnik refrakcji jest bliski współczynnikowi refrakcji najczęściej spotykanych minerałów skałotwórczych. Dawniej stosowano w tym celu głównie balsam ka-

nadyjski (rektyfikowana żywica sosny kanadyjskiej), parafinę i szkła organiczne. Współcześnie używa się jeszcze wielu innych substancji, np. tworzyw akrylowych i żywic syntetycznych.

22.2. Mikroskopy polaryzacyjne

Mikroskop polaryzacyjny jest przyrządem służącym do obserwacji ciał anizotropowych. Ze względu na drogę światła mikroskopy te można podzielić na przygotowane do badań w świetle:

- przechodzącym (mikroskop petrograficzny, zwany także mikroskopem optycznym transmisyjnym),
- odbitym (mikroskop kruszcowy, zwany także mikroskopem optycznym refleksyjnym),
- przechodzącym i odbitym (mikroskop uniwersalny, patrz rys. 112).

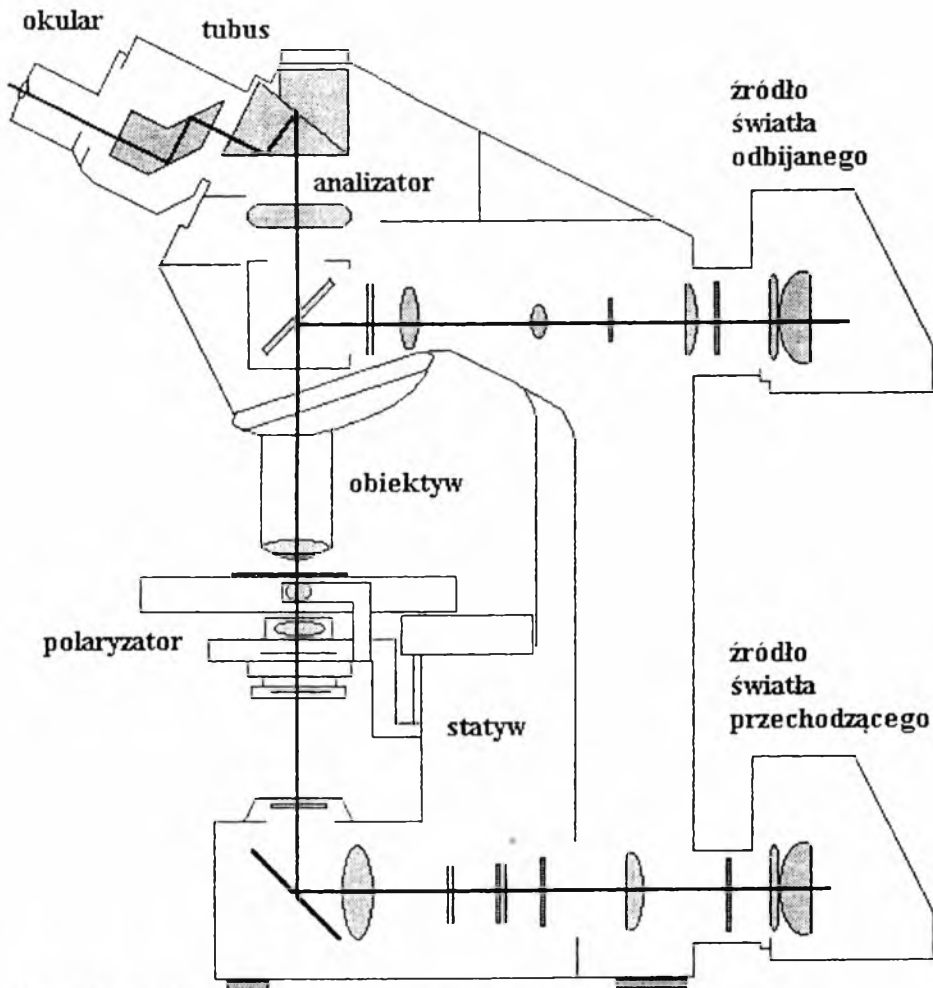
Współczesne mikroskopy polaryzacyjne składają się z czterech podstawowych układów:

- optycznego (obiektyw, okular, soczewki do badań specjalnych),
- polaryzującego i analizującego światło (polaryzator i analizator, czyli ortoskop),
- oświetlającego badany preparat światłem naturalnym lub sztucznym (kondensor, źródło światła),
- mechanicznego (statyw, stolik mikroskopu rotowalny wokół osi optycznej mikroskopu, tubus, śruby regulacyjne).

Zasada działania mikroskopu polaryzacyjnego sprowadza się do oświetlenia badanego ciała za pomocą układu oświetlającego. Światło przekształca się w światło spolaryzowane za pomocą polaryzatora jeszcze przed dotarciem do badanego ciała. Promienie światła spolaryzowanego przechodzącego (mikroskop petrograficzny) lub odbitego (mikroskop kruszcowy) od poszczególnych punktów badanego ciała padają na obiektyw tworzący obraz rzeczywisty, odwrócony i silnie powiększony (maksymalnie około 100 x), który jest następnie powiększony kilka lub kilkanaście razy przez okular. Gdy analizator w mikroskopie jest włączony w bieg strumienia światła (między obiektywem i okulem), dokonuje wtedy jego jednoczesnej analizy i syntezy (interferencja światła), jeszcze przed dotarciem do oka obserwatora.

W rezultacie bez włączonego analizatora obserwator widzi:

- kontury badanego obiektu,
- spękania i łupliwość we wnętrzu badanego obiektu,



Rys. 112. Mikroskop polaryzacyjny uniwersalny

- barwę albo brak barwy (ciała izotropowe) czy też pleochroizm albo brak pleochroizmu (ciała anizotropowe) badanego obiektu,
 - różnorakie wtrącenia obecne w badanym obiekcie,
- a po włączeniu analizatora:
- barwy interferencyjne wytworzone przez analizator dzięki istnieniu różnicy dróg wywołanej podwójnym załamaniem światła w obiekcie anizotropowym, albo też brak barw interferencyjnych, gdy prześwietlany obiekt jest optycznie izotropowy (brak możliwości wytworzenia różnicy dróg),
 - czterokrotne wygaszenie barw interferencyjnych przez analizator (wygaszenie światła) dzięki złaniu się płaszczyzny polaryzacji użytego światła z wzajemnie prostopadłymi płaszczyznami polaryzacji obiektu anizotropowego podczas jego rotacji o 360° .

- Podstawowymi parametrami charakteryzującymi mikroskop są:
- powiększenie, czyli stosunek wielkości obrazu do wielkości przedmiotu,
 - zdolność rozdzielcza, czyli odwrotność najmniejszej odległości dwóch punktów, które dają jeszcze rozróżnialne obrazy.

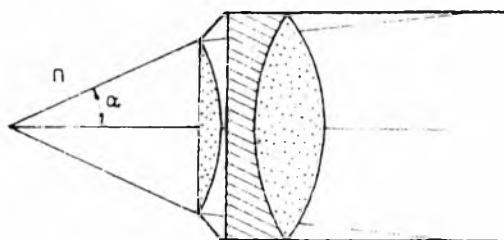
Maksymalne użyteczne powiększenie mikroskopu polaryzacyjnego nie przekracza zwykle 1500—2000 razy. Warunkuje to zdolność rozdzielcza, która z kolei jest ograniczana ugięciem światła: rośnie wraz ze wzrostem apertury i zmniejszaniem długości użytej fali świetlnej.

Apertura (z łac. otwarcie) jest wielkością decydującą o zdolności rozdzielczej układów optycznych (np. obiektywu) i jasności dawanych przez nie obrazów. Wyróżnia się aperturę kątową, określaną przez kąt zawarty między skrajnymi promieniami stożkowej wiązki światła wchodzącej do układu optycznego ze źródła światła, oraz aperturę liczbową, określoną przez E. Abbego (1840—1905) wzorem:

$$A = n \sin \alpha,$$

gdzie:

- A — apertura liczbowa,
- n — współczynnik refrakcji ośrodka, w którym jest umieszczony badany przedmiot, np. powietrze, woda, olej, gliceryna,
- α — połowa kąta apertury kątowej (rys. 113).



Rys. 113. Apertura liczbowa obiektywu mikroskopu

Zdolność rozdzielcza mikroskopu jest proporcjonalna do apertury liczbowej, a jasność uzyskanego obrazu jest proporcjonalna do jej kwadratu. Z wzoru Abbego wynika, że łatwo można wpłynąć na wartość apertury liczbowej przez zmianę ośrodka, w którym mieści się badany przedmiot.

Obiektywy mikroskopów polaryzacyjnych niewiele się różnią od obiektywów stosowanych w mikroskopach biologicznych. W mikroskopach polaryzacyjnych obiektywy są następujące:

- długoogniskowe ($f > 15$ mm, $A < 0,3$),
- średnioogniskowe (4 mm $< f < 15$ mm, $0,65 < A < 0,3$),
- krótkoogniskowe ($f < 4$ mm, $A > 0,65$).

Obiektywy są w mikroskopach elementami optycznymi złożonymi, ponieważ muszą spełniać wysokie wymagania, zwłaszcza w

likwidacji wad odwzorowań optycznych, przejawiających się tym, że otrzymywany obraz jest nieostry, zniekształcony lub barwnie rozwarstwiony (aberracje). Najprostszymi obiektami są achromaty, w których aberracja chromatyczna (dyspersyjne obwódki barwne na granicy faz, czyli konturach obrazu) została skorygowana dla linii Fraunhofera C i F. Prawie cały zakres światła widzialnego jest skorygowany w obiektach apochromatycznych. Pośredni stopień korekcji aberracji chromatycznej zawierają obiektywy wykonane z fluorytu. Są to obiektywy półchromatyczne. Obiektywy ze skorygowaną aberracją sferyczną (o nieostry, zniekształconym obrazie) i chromatyczną są nazywane planachromatami i planapochromatami. Informacje o ogniskowej, aperturze, krotności dawanego powiększenia oraz o zastosowanej korekcji aberracji i przeznaczeniu obiektywu zwykle są wyryte na oprawce obiektywu.

W mikroskopach polaryzacyjnych używa się na ogół dwóch typów okularów:

- 1) okularu Huygensa (zwanego ujemnym), zbudowanego z dwu różnych soczewek płasko-wypukłych oddalonych nieco od siebie i zwróconych płaską stroną do obserwatora (soczewka pola — od strony przedmiotu, oraz soczewka oka, czyli kolektyw — od strony oka obserwatora),
- 2) okularu Ramsdena (zwanego dodatnim), zbudowanego z dwu jednakowych soczewek zwróconych wypukłościami ku sobie.

Rzadziej stosuje się okulary Kellera, Kerbera, kompensacyjne, specjalne i pomiarowe (np. z podziałką mikrometryczną, z siatką równopowierzchniową, z podziałkami specjalnymi). W okularze jest umieszczony krzyż z nitek pajęczych, których położenie odwzorowuje płaszczyzny drgań polaryzatora (nić pionowa, wertykalna) i analizatora (nić pozioma, horyzontalna) lub odwrotnie (w niektórych typach mikroskopów). Przy korekcji aberracji okularów największą wagę przykładają się do korekcji aberracji chromatycznej i astygmatyzmu powiększenia (informacje o krotności powiększenia, rzadziej o zastosowanej korekcji lub specjalnym przeznaczeniu są wyryte na oprawce okularów).

Do badań w świetle zbieżnym (konoskopowych) stosuje się dodatkową soczewkę powiększającą, zwaną soczewką Bertranda—Amiciego. W stosunku do obrazów konoskopowych spełnia ona funkcję lupy.

Źródłem światła we współczesnych mikroskopach polaryzacyjnych jest przeważnie żarówka halogenowa, dostarczająca światła białego, będącego mieszaniną fal elektromagnetycznych różnej długości. Kondensor, skonstruowany w 1872 roku przez E. Abbego, umożliwia prawidłowe oświetlenie oglądanego obiektu w świetle przechodzącym, dając bardzo silne oświetlenie oraz przetwarzając rozbieżną wiązkę światła pochodzącą ze źródła punktowego w szero-

kie pasmo promieni równoległych lub stożkowo zbieżnych. Diafragmy umieszczone w układzie oświetlającym (oświetlaczu) pozwalają na regulowanie oświetlenia i eliminowanie wiązek światła odchylonych od osi optycznej mikroskopu. Silnie zbieżnej wiązki światła dostarcza soczewka o bardzo dużej aperturze (około 0,9), nazywana soczewką Lasaulx, w starszych konstrukcjach mikroskopowych wsuwana za pomocą dźwigni ponad oświetlacz, w nowszych — będąca integralną częścią oświetlacza. Zbieżną wiązkę światła wykorzystuje się w badaniach konoskopowych.

Z oświetlaczem zintegrowany jest polaryzator (pryzmat Nicola w starszych konstrukcjach mikroskopowych, polaroid w nowszych mikroskopach), który obraca się wokół osi optycznej mikroskopu i dostarcza światła spolaryzowanego liniowo. Podobny element optyczny znajduje się ponad obiektywem w położeniu prostym do płaszczyzny polaryzacji polaryzatora i jest nazywany analizatorem. W bieg strumienia światła zostaje wprowadzony odpowiednią dźwignią (są to nikole skrzyżowane; choć w nowszych typach mikroskopów stosuje się polaroidy, to przyjęło się, aczkolwiek niesłusznie, mówić o nikolach, o obserwacjach z jednym nikolem lub przy jednym nikolu, lub o nikolach skrzyżowanych). Przez obrót oprawki polaryzatora lub analizatora o 90° doprowadza się do równoległości płaszczyzny drgań polaryzatora i analizatora (nikole równoległe). Wyprowadzenie analizatora z biegu strumienia światła pozwala na obserwacje bez analizatora. Wyprowadzenie zaś polaryzatora i analizatora z biegu strumienia światła umożliwia obserwacje w świetle niespolaryzowanym (np. podobnie jak w mikroskopie biologicznym).

Układ mechaniczny mikroskopu utrzymuje we właściwym wzajemnym położeniu składniki pozostałych układów i umożliwia dokonywanie nimi precyzyjnych manipulacji. Śruba makro- i mikrometryczna pozwala na podnoszenie i opuszczanie stolika mikroskopu z różną dokładnością. Na stoliku mikroskopu montuje się stolik krzyżowy utrzymujący preparat mikroskopowy. Podziałką kątową z noniusem wykonuje się precyzyjną rotację stolikiem mikroskopu, z równoczesnym pomiarem kąta obrotu. Wycięta w dolnej części tubusa szczelina, ustawiona pod kątem 45° w stosunku do płaszczyzny drgań polaryzatora i analizatora, umożliwia wykorzystanie płytek pomocniczych oraz badanie preparatów specjalnych.

Mikroskop kruszcowy ma oświetlacz górny („opak-iluminator”). Jest to kondensor, polaryzator, zespół monochromatorów lub — spełniających podobne zadanie — filtrów i diafragm oraz pryzmat (pryzmat Nacheta), lub płytka szklana (płytką Beckego) odchylająca bieg strumienia światła, które po wyjściu z opak-iluminatora przechodzi przez obiektyw i dociera do powierzchni preparatu. Tutaj część światła ulega załamaniu i absorpcji przez minerał, część zaś zostaje

odbita od powierzchni lub głębszych warstw preparatu (refleksy wewnętrzne) i wraca ponownie przez obiektyw, analizator (jeśli jest włączony w bieg strumienia światła) i okular do oka obserwatora. Obiektywy mikroskopów kruszczowych są specjalnie przystosowane do obserwacji preparatów odkrytych polerowanych i nie nadają się do badań w mikroskopach petrograficznych.

Zalety i możliwości mikroskopów petrograficznego i kruszczowego łączy w sobie mikroskop uniwersalny. Daje możliwości szybkiego przestawienia się z badań w świetle przechodzącym na badania w świetle odbitym. Mikroskop uniwersalny jest wyposażony w dwa układy oświetlające oraz w dwa zespoły układu optycznego przeznaczone do badań w świetle przechodzącym i odbitym. Tego rodzaju mikroskopy szczególnie są przydatne do obserwacji wykonywanych z wykorzystaniem preparatów uniwersalnych, umożliwiających jednocześnie zbadanie minerałów przezroczystych i nieprzezroczystych, tworzących obserwowany obiekt.

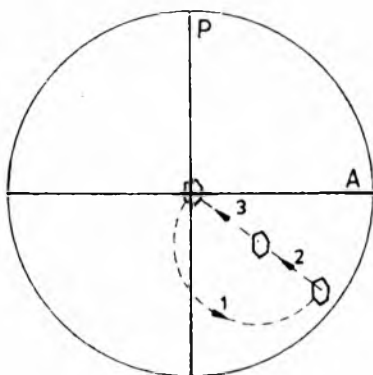
22.2.1. Obsługa mikroskopu petrograficznego

W mikroskopie właściwie przygotowanym do pracy jego oś optyczna powinna się zlewać z osią obrotu stolika mikroskopu i przechodzić przez środek pola widzenia wyznaczony położeniem punktu przecięcia się nitek pajęczych okularu. Jeśli taka zgodność istnieje, to wszystkie elementy obserwowanego w okularze obrazu zataczają współśrodkowe kręgi podczas rotacji stolikiem mikroskopu. Środek tych kręgów powinien się pokrywać z punktem przecięcia nitek pajęczych okularu (mikroskop scentrowany). Jeśli takiej zgodności nie ma, to mikroskop nie jest scentrowany.

Czynności uzgadniania osi optycznej mikroskopu z osią obrotu stolika mikroskopu są nazywane centrowaniem mikroskopu. Procedura centrowania mikroskopu obejmuje (rys. 114):

- wybór charakterystycznego punktu w obrazie mikroskopowym,
- naprowadzenie śrubami stolika krzyżowego wybranego punktu na skrzyżowanie nitek pajęczych okularu,
- przemieszczenie tego punktu śrubami do centrowania umieszczonymi w oprawce obiektywu o około $1/2$ odległości, która dzieli go od środka pola widzenia (punktu przecięcia się nitek pajęczych okularu),
- przesunięcie śrubami stolika krzyżowego wybranego punktu na

- skrzyżowanie nitek pajęczych okularu,
- sprawdzenie przez obrót stolika mikroskopu o 360° , czy wybrany punkt pozostaje w środku pola widzenia (miejscu przecięcia się nitek pajęczych okularu).



Rys. 114. Centrowanie mikroskopu

P, A — pionowa i pozioma nitka krzyża pajęczego okularu; 1 — przemieszczenie wybranego punktu obrazu obrotem stolika mikroskopu, 2 — przemieszczenie wybranego punktu obrazu śrubami do centrowania, 3 — przemieszczenie wybranego punktu obrazu śrubami stolika krzyżowego mikroskopu

Jeśli ten punkt w dalszym ciągu zatacza krąg (zwykle jest to krąg mniejszy od obserwowanego uprzednio), to procedurę centrowania należy powtórzyć aż do uzyskania scentrowania mikroskopu.

Ważnym elementem obsługi mikroskopu jest ustalenie, jakie ma być zastosowane powiększenie. Względną wartość powiększenia mikroskopu określa się, mnożąc przez siebie liczby krotności powiększenia obiektywu i okularu, np.:

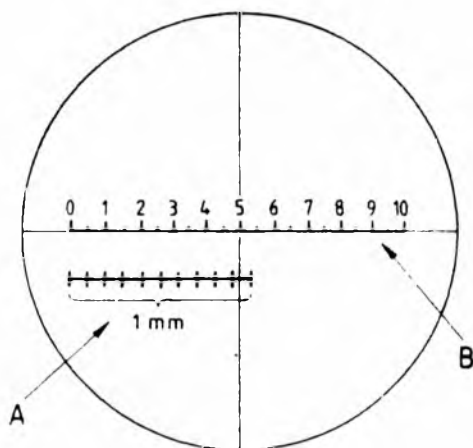
$$40x \text{ (obiektyw)} \cdot 16x \text{ (okular)} = 640x \text{ (powiększenie względne)}.$$

Jeśli jeden z elementów tej pary zostanie zmieniony, np. okular lub obiektyw, to powiększenie względne należy określić ponownie.

Bezwzględną wartość powiększenia mikroskopu ustala się przez kalibrację użytego w mikroskopie zestawu: obiektyw plus okular. W tym celu na stoliku mikroskopu zostaje umieszczony mikrometr przedmiotowy z wzorcem liniowym, np. 1 mm podzielony na 100 równych części, a w okularze podziałka liniowa (okular mikrometryczny) lub powierzchniowa (okular siatkowy). Przez zwykłe porównanie liczby działek skali wzorcowej (z mikrometru przedmiotowego) pokrywających się całkowicie z pewną liczbą działek skali kalibrowanej (umieszczonej w okularze mikrometrycznym) można wyliczyć wartość powiększenia bezwzględnego (rys. 115). Na przykład:

gdy 4 działki skali wzorcowej, każda o wartości 0,01 mm, pokrywają się z 2 działkami skali kalibrowanej z okularu mikrometrycznego (dla danej pary okular — obiektyw), wówczas działka skali kalibrowanej z okularu mikro-

metrycznego będzie miała wartość 0,02 mm, ponieważ 0,04 mm skali wzorcowej pokrywa się z 2 działkami skali kalibrowanej.

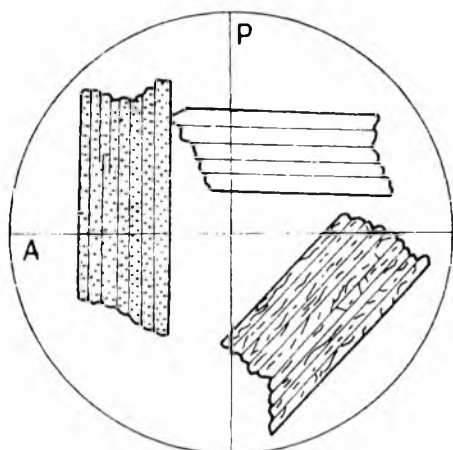


Rys. 115. Określanie powiększenia bezwzględnego mikroskopu

A — skala wzorcowca, B — skala okularu

Przed przystąpieniem do obserwacji mikroskopowych należy sprawdzić dokładność skrzyżowania polaryzatora i analizatora oraz określić położenie płaszczyzny drgań przynajmniej jednego z nikoli względem nitek pajęczych okularu. Położenie płaszczyzny drgań nikoli ustala się następująco:

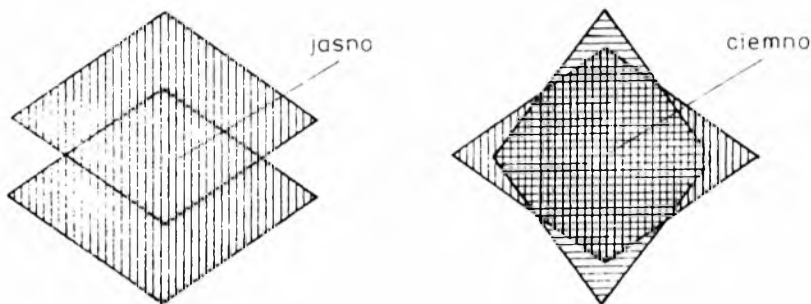
- Przez użycie preparatu mikroskopowego zawierającego biotyt, turmalin lub anhydryt; po włączeniu analizatora ustawia się przekrój minerału śladami płaszczyzn łupliwości (biotyt, anhydryt) lub śladami ścian słupa (turmalin) zgodnie z pionową lub poziomą linią krzyża nitek pajęczych okularu. W takim położeniu przekrój biotyту będzie wykazywał najciemniejszą, a turmalinu najjaśniejszą barwę pleochroiczną lub odwrotnie, a kierunek śladów płaszczyzn łupliwości lub śladów ścian słupa wskaże kierunek polaryzacji polaryzatora lub kierunek doń prostopadły. Po zdjęciu preparatu mikroskopowego obrotem analizatora doprowadza się do całkowitego ściemnienia pola widzenia. Pełne wygaszenie pola widzenia wskazuje, że nikole są skrzyżowane (rys. 116). W konsekwencji korektę położenia nitek pajęczych okularu można wykonać względem śladów płaszczyzn łupliwości biotyту lub ścian słupa turmalinu.
- Przez wyjęcie polaryzatora lub analizatora i obserwację za jego pomocą światła odbitego od powierzchni dielektryka, np. blatu stołu, tafli szkła. Obracając w palcach polaryzator lub analizator, doprowadzamy do największego możliwego wygaszenia światła odbitego od powierzchni dielektryka. W takim położeniu płaszczyzna drgań nikola jest prostopadła do płaszczyzny odbijającej światło.



Rys. 116. Ustalanie położenia płaszczyzny drgań polaryzatora i analizatora za pomocą biotyту

P — płaszczyzna drgań polaryzatora, A — płaszczyzna drgań analizatora

Oznaczywszy ją, możemy określić płaszczyznę drgań drugiego nikola. Nikole złożone ze sobą w położeniu największego ściemnienia mają płaszczyzny polaryzacji wzajemnie prostopadłe (rys. 117). Nadzwyczaj czuła na odchylenie od prostopadłego skrzyżowania nikoli jest tzw. płytka Nakamury, składająca się z dwóch sklejonych ze sobą płytek kwarcu jedńakowej grubości, odpowiednio lewo- i prawoskręcających światło. Jeśli skrzyżowanie jest minimalnie naruszone, to jedna z płytek jest ciemniejsza, a druga jaśniejsza.



Rys. 117. Wygaszanie i przepuszczanie światła przez polaroidy

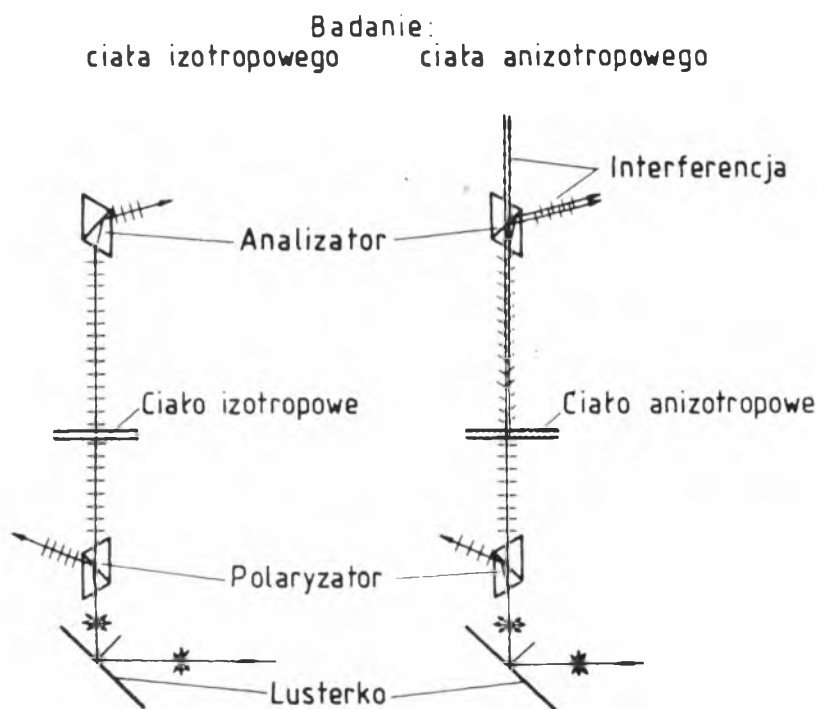
22.2.2. Droga światła w transmisyjnym mikroskopie polaryzacyjnym

Emitowane ze źródła światła (żarówki halogenowej, lampy łukowej) fale elektromagnetyczne drgają we wszystkich możliwych

kierunkach (azymutach) i reprezentują różne możliwe długości fal widma widzialnego. Jest to światło niespolaryzowane.

Po przejściu przez polaryzator azymuty drgań fal elektromagnetycznych zostają uporządkowane w jednej płaszczyźnie, zwanej płaszczyzną polaryzacji. Kierunek płaszczyzny odwzorowuje w okularze pionowa albo pozioma nić krzyża pajęczego. Dla oka obserwatora światło spolaryzowane nie różni się od światła niespolaryzowanego. Wiązka światła docierając do leżącego na stoliku mikroskopu preparatu (przekroju kryształu), składa się z promieni równoległych (ortoskop) lub zbieżnych (konoskop), spolaryzowanych, drgających w płaszczyźnie zgodnej z płaszczyzną drgań polaryzatora. Leżący na stoliku mikroskopu preparat zazwyczaj jest płytką krystaliczną minerału izotropowego albo minerału anizotropowego.

Przechodząc przez przekrój kryształu izotropowego, światło spolaryzowane nie ulega podwójnemu załamaniu i poprzez obiektyw bez zmian dociera do analizatora (rys. 118). Kierunek drgań analizatora odwzorowuje zwykle pozioma nić krzyża pajęczego okularu.



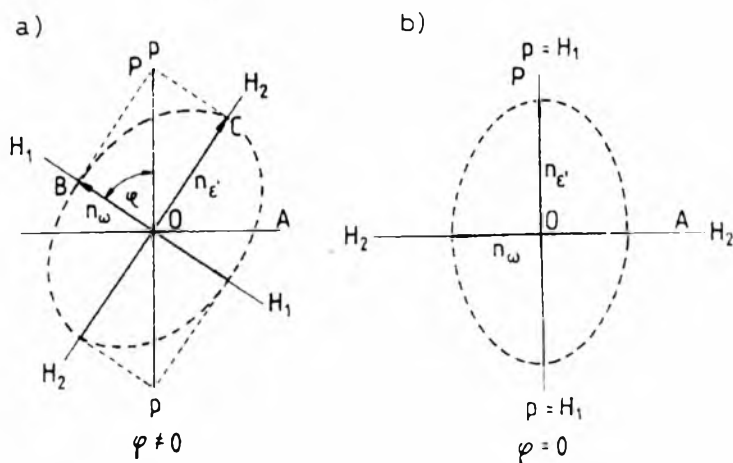
Rys. 118. Bieg światła w mikroskopie petrograficznym

Jeśli analizator skrzyżuje się z polaryzatorem (kąt 90°), to pole widzenia będzie całkowicie ściemnione, ponieważ w analizatorze świa-

tło spolaryzowane (drgające w płaszczyźnie prostopadłej) zostanie potraktowane tak, jak promień zwyczajny w pryzmacie Nicola. Jeśli analizator jest wyłączony, to pole widzenia jest całkowicie rozjaśnione. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku pełna rotacja przekrojem kryształu izotropowego wokół osi optycznej mikroskopu nie zmienia charakteru pola widzenia (odpowiednio całkowicie ściemnionego lub rozjaśnionego).

Światło spolaryzowane przechodząc przez przekrój kryształu anizotropowego, ulega podwójnemu załamaniu i poprzez obiektyw dociera do analizatora. Jeśli analizator jest włączony i dokładnie skrzyżowany z polaryzatorem, to pole widzenia może być w tym momencie rozjaśnione lub ściemnione. Obrotem stolika mikroskopu o 360° można doprowadzić do czterokrotnego rozjaśnienia i ściemnienia przekroju dokładnie co 90° . Jeśli analizator jest wyłączony, to pole widzenia pozostaje rozjaśnione także przy rotacji tego przekroju.

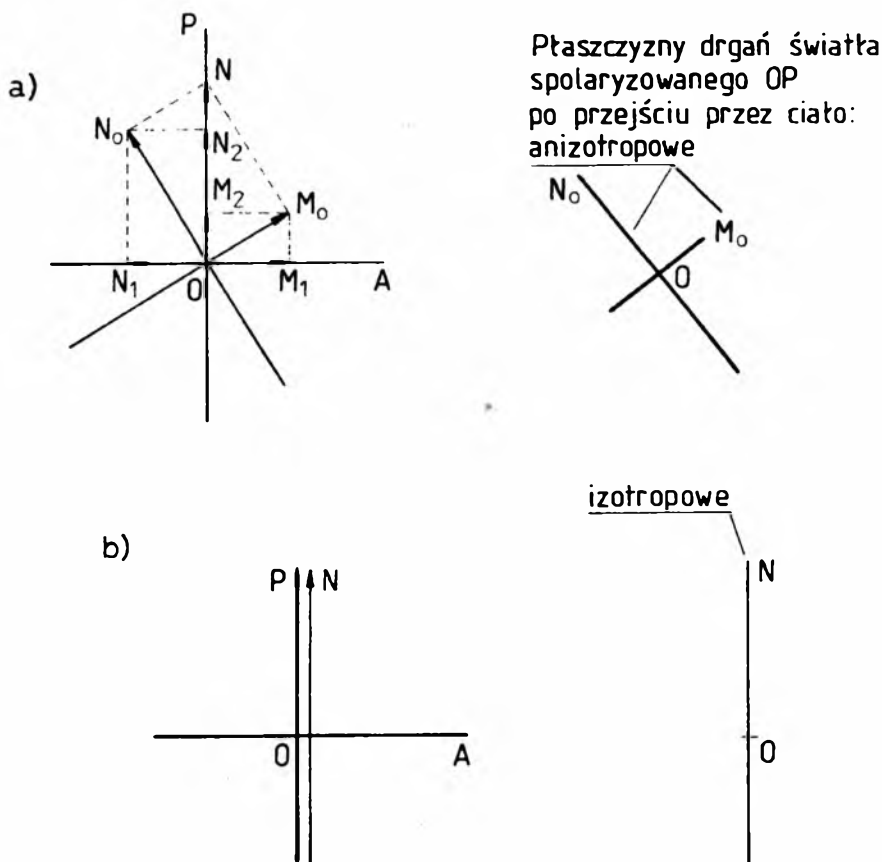
Fale elektromagnetyczne przechodzące przez umieszczoną na stoliku mikroskopu anizotropową płytkę krystaliczną nie mogą drgać dowolnie. Azymuty drgań fal powstałych w wyniku podwójnego załamania są ściśle określone położeniem przekroju eliptycznego indykatrixy (rys. 119). Drgania fal powstałych w wyniku podwójnego załamania w przekroju kryształu są względem siebie prostopadłe i zgodne z kierunkiem najdłuższej i najkrótszej osi przekroju eliptycznego indykatrixy (rys. 120).



Rys. 119. Reakcje optyczne w płytce krystalicznej między skrzyżowanymi polaroidami

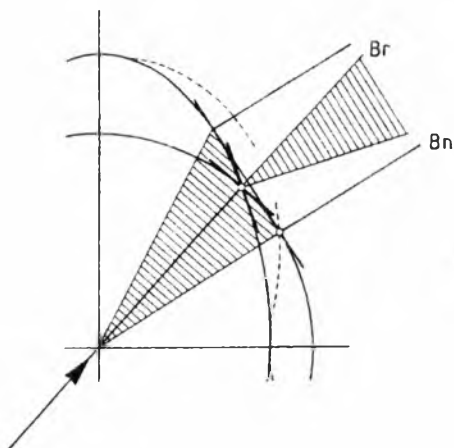
P, A — płaszczyzny drgań polaroidów, a) w położeniu rozjaśnienia światła — drgania światła wychodzące z polaryzatora (OP) ulegają podwójnemu załamaniu (OH_1 i OH_2) lub b) w położeniu ściemnienia światła przechodzą bez zmiany

• Jeśli przekrój indykatrixy płaszczyzną preparatu jest kołem, to w kryształach jednoosiowych fala elektromagnetyczna biegnąca zgodnie z kierunkiem osi optycznej nie rozdzwaja się i drgając w niezmiennym azymucie, wytworzonym jeszcze w polaryzatorze, dociera do analizatora, gdzie ulega wygaszeniu, a w kryształach dwuosiowych biegnąc zgodnie z kierunkiem jednej z osi optycznych, ulega refrakcji stożkowej. Różnym kierunkom promieni tworzących stożek refrakcyjny odpowiadają różne, lecz określone azymuty drgań (rys. 121). Z tego powodu, mimo włączonego analizatora, pole widzenia pozostaje nieco rozjaśnione podczas rotacji stolikiem o 360° , gdy jest to kryształ niskodwójłomny, np. skaleń, większe rozjaśnienie wskazuje kryształ wysokodwójłomny, np. oliwin.



Rys. 120. Reakcje optyczne towarzyszące przejściu światła przez analizator

a) po przejściu przez przekrój kryształu znajdujący się w pozycji rozjaśnienia światła, b) po przejściu przez przekrój kryształu znajdujący się w pozycji ściemnienia światła; ON — drgania światła wychodzącego z polaryzatora, ON_0 , OM_0 — drgania światła wychodzącego z przekroju płytki krystalicznej, ON_1 , ON_2 , OM_1 , OM_2 — drgania światła zachodzące w analizatorze



Rys. 121. Refrakcja stożkowa
 B_n — binormalne, B_r — biradialne

- Jeśli azymut drgań fal elektromagnetycznych wytworzony w polaryzatorze pokrywa się z kierunkiem najdłuższej lub najkrótszej osi przekroju eliptycznego indyktrysy, to fala, której drgania zostały uporządkowane w polaryzatorze po przejściu przez taki przekrój kryształu, nie zmieni azymutu drgań, gdyż nie ulegnie podwójnemu załamaniu i dotrze niezmienną do analizatora, gdzie zostanie wygaszona. W takim położeniu przekroju eliptycznego kryształu względem płaszczyzn drgań polaryzatora i analizatora fala światła spolaryzowanego zostanie potraktowana, zależnie od orientacji przekroju kryształu anizotropowego, bądź jak promień zwyczajny, bądź jak promień nadzwyczajny, bądź też jak jeden z promieni nadzwyczajnych. Rotując preparat mikroskopowy kryształu anizotropowego wokół osi optycznej mikroskopu o 360° , cztery razy natrafiamy na położenie wygaszenia światła, gdyż kierunki najdłuższej i najkrótszej osi przekroju eliptycznego indyktrysy określające kierunki drgań fal w tym przekroju, zlewają się cztery razy, tj. co 90° , z kierunkiem drgań ortoskopu (skrzyżowanych nikoli).

- Jeśli azymut drgań fal elektromagnetycznych wytworzony w polaryzatorze nie pokrywa się z kierunkiem najdłuższej lub najkrótszej osi przekroju eliptycznego indyktrysy badanego kryształu, to fala, której drgania zostały uporządkowane w polaryzatorze po przejściu przez tak zorientowany przekrój, zmieni swój azymut drgań wskutek podwójnego załamania i polaryzacji, przy czym obie powstałe fale będą miały płaszczyzny drgań wzajemnie prostopadłe (rys. 120). Powstałe fale elektromagnetyczne docierają do analizatora, gdzie każda z nich ponownie ulega podwójnemu załamaniu i polaryzacji, gdyż żadna z fal powstałych w tak zorientowanym przekroju kryształu anizotropowego nie jest równoległa do płaszczyzny drgań analizatora. W wyniku podwójnego załamania w analizato-

rze tworzą się dwie fale o drganiach prostopadłych do płaszczyzny drgań analizatora i dwie fale o drganiach równoległych do płaszczyzny drgań analizatora. Fale prostopadłe do płaszczyzny drgań analizatora ulegają całkowitemu wygaszeniu, natomiast fale równoległe do płaszczyzny drgań analizatora przechodzą bez przeszkód, rozjaśniając pole widzenia, gdyż kierunki najdłuższej i najkrótszej osi przekroju eliptycznego indykatrixy, określające kierunki drgań fal badanego przekroju, cztery razy znajdują się w położeniach ukośnych (diagonalnych) w stosunku do kierunków drgań skrzyżowanych nikoli (polaryzatora i analizatora).

Rotując zatem przekrój ciała anizotropowego o 360° wokół osi optycznej mikroskopu, przy skrzyżowanych nikolach, naprzemiennie będziemy natrafiali na położenia wygaszenia i rozjaśnienia światła, przy czym wygaszenia będą się powtarzały dokładnie co 90° . Tylko przekroje prostopadłe do osi optycznej pozostaną w trakcie takiej rotacji albo wygaszone (w kryształach jednoosiowych), albo nieco rozjaśnione (skutek refrakcji stożkowej kryształów dwuosiowych). Natężenie wiązki światła wychodzącej z analizatora jest największe wtedy, kiedy kierunek drgań promieni przechodzących przez przekrój kryształu tworzy kąt $\alpha = 45^\circ$ z kierunkiem drgań polaryzatora i analizatora. Gdy kierunek drgań promieni przechodzących przez przekrój kryształu pokryje się z kierunkiem drgań polaryzatora lub analizatora ($\alpha = 0^\circ$ lub $\alpha = 90^\circ$), wówczas natężenie wiązki światła wychodzącej z analizatora spadnie do zera w myśl wzoru Fresnela:

$$I = I_0 \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 [180 \cdot \Delta' \cdot d/\lambda],$$

gdzie:

- α — kąt zawarty między kierunkiem drgań fali przechodzącej przez przekrój i kierunkiem drgań polaryzatora,
- d — grubość przekroju kryształu,
- λ — długość fali użytego światła,
- Δ' — dwójłomność przekroju kryształu,
- I — natężenie strumienia światła po przejściu przez przekrój kryształu i analizatora,
- I_0 — natężenie strumienia światła wychodzącego z polaryzatora.

22.3. Badania ortoskopowe

Przyrząd polaryzacyjny składający się z dwóch polaroidów (polaryzatora i analizatora) ustawionych jeden nad drugim, nazywamy ortoskopem. Płaszczyzny drgań polaroidów mogą być ustawione

względem siebie równoległe (nikole równoległe) lub prostopadłe (nikole skrzyżowane). Analizator można usunąć z biegu strumienia światła (wtedy obserwacje przebiegają bez analizatora). Obecność ortoskopu różni istotnie mikroskop petrograficzny od biologicznego. Obserwacje petrograficzne zazwyczaj przeprowadza się przy nikolach skrzyżowanych lub z wyłączonym analizatorem.

22.3.1. Oznaczanie współczynnika refrakcji

Współczynnik refrakcji kryształów i innych substancji przezroczystych można bardzo dokładnie oznaczyć albo metodą refraktometryczną, mierząc kąt graniczny refraktometrem (por. rys. 9), albo metodą pryzmatu, mierząc kąt najmniejszego odchylenia, albo też z zastosowaniem prostopadłego padania wiązki światła na pryzmat. Z metody refraktometrycznej (por. rozdz. 4.1) korzysta się w kryształach o współczynniku refrakcji mniejszym niż wartość współczynnika refrakcji cieczy kontaktowej i przezroczystego materiału, z którego wykonano półkulę refraktometru. Kryształy o wyższym współczynniku refrakcji mogą być oznaczane metodą pryzmatu, która jest najdokładniejszym sposobem oznaczania wartości współczynnika refrakcji kryształów. W praktyce metody te mają jednak pewne ograniczenia. Mogą być zastosowane do oznaczania współczynnika refrakcji kryształów poddających się szlifowaniu i polerowaniu, z których da się wykonać odpowiednio duży pryzmat z oznaczalnymi kierunkami krystalograficznymi i optycznymi, a ponadto — szczególnie w przypadku metody pryzmatu — wymagają kryształów dostatecznie przezroczystych. Pomiar współczynników refrakcji z dokładnością $\pm 0,001$ w drobnych ziarnach i odłupkach (0,2—2,0 mm) wykonuje się za pomocą stolika igłowego Rosenfelda, przymocowanego do stolika obrotowego mikroskopu. Dokonując obrotu igłą, na której końcu jest przyklejony odłupek lub drobne ziarno minerału, zanurzoną w cieczy immersyjnej, i obrotu stolika mikroskopu, można odpowiednio zorientować osie indykatory oraz oznaczyć współczynniki refrakcji w jednym ziarnie minerału.

W praktyce mineralogiczno-petrograficznej z powodu ograniczeń stwarzanych przez najczęściej spotykaną wielkość minerałów skałotwórczych (do 2—4 mm), a w praktyce gemmologicznej z uwagi na formę wyrobu często posługujemy się metodami przybliżonej, orientacyjnej oceny wartości współczynnika refrakcji. Są to mikro-

skopowe i immersyjne metody oznaczania wartości współczynników refrakcji. Do najbardziej użytecznych i znanych należą metody:

- F. Beckego,
- reliefu,
- „jaszczurowatej powierzchni”,
- skośnego oświetlenia,
- M.F. de Chaulnesa,
- cieczy immersyjnych.

22.3.1.1. Metoda F. Beckego

Mikroskopowa metoda F. Beckego opiera się na zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia światła od powierzchni granicznej sąsiadujących środowisk. Dzięki niej można stwierdzić, który z dwu przylegających do siebie kryształów lub które z substancji są optycznie gęstsze. Tą metodą dokonuje się jedynie porównania wartości współczynników refrakcji sąsiadujących środowisk. Jednakże znajomość wartości współczynnika refrakcji jednego z porównywanych środowisk, np. balsamu kanadyjskiego, może być dobrym odniesieniem do oceny wartości współczynnika refrakcji środowiska sąsiadującego. Jeśli w preparacie mikroskopowym oznaczymy dwie różne pary kryształów zawierające oznaczany kryształ obok kryształu o znanej liczbowej wartości współczynnika refrakcji (większej i mniejszej od oznaczanego kryształu), to łatwo ustalimy przedział liczbowy wartości współczynnika refrakcji, w którym mieści się wartość współczynnika załamania światła oznaczanego kryształu. W zależności od możliwości doboru odpowiednich par środowisk oznaczenie wartości współczynnika refrakcji jest mniej lub bardziej precyzyjne.

W celu porównania wartości współczynników refrakcji sąsiadujących środowisk należy wykonać następujące czynności:

- badaną granicę środowisk lub wrostek ustawić w centrum pola widzenia,
- nieco przysłonić diafragmą pole widzenia; im mniejsza jest różnica współczynników refrakcji porównywanych środowisk, tym silniejsze powinno być przysłonięcie pola widzenia,
- zwiększyć natężenie światła,
- zastosować obiektyw średnio- lub długoogniskowy, jeśli porównuje się środowiska o dużej różnicy współczynników refrakcji, albo

obiektyw krótkoogniskowy, jeśli porównuje się środowiska o małej różnicy współczynników refrakcji,

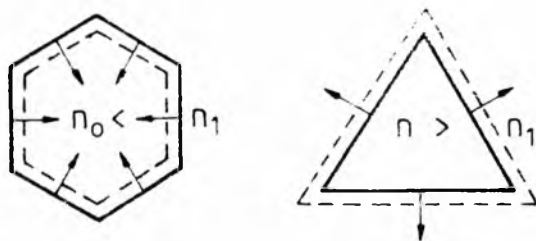
- włączyć analizator (skrzyżować nikole),
- obrotem stolika mikroskopu doprowadzić porównywane środowisko do całkowitego wygaszenia (dotyczy to środowisk anizotropowych); w tym położeniu przez środowisko porównywane przenikają fale światła spolaryzowanego drgające w płaszczyźnie polaryzatora,
- wyłączyć analizator,
- dokonać porównania obu środowisk, wykorzystując kierunek przemieszczania się tzw. smugi Beckego podczas ruchu stolika mikroskopu ku górze lub w dół (niektóre typy mikroskopów mają tubus ruchomy).

Chcąc zaobserwować smugę Beckego, należy:

- ruchem śruby makro- i mikrometrycznej doprowadzić granicę porównywanych środowisk lub kontur wrostka do ostrego widzenia;
- ruchem śruby mikrometrycznej, przesuwającej stolik mikroskopu (w niektórych typach mikroskopów tubus) w górę albo w dół, spowodować niewielką utratę ostrego widzenia granicy porównywanych środowisk lub konturu wrostka; w tym samym momencie od granicy porównywanych środowisk oderwie się wąska, jasna smuga światła naśladująca kontur tej granicy; jest to tzw. smuga Beckego.

Podwyższając śrubą mikrometryczną stolik mikroskopu, powodujemy, że smuga Beckego przesuwa się w stronę środowiska o mniejszej gęstości optycznej (niższej wartości współczynnika refrakcji), a przy obniżaniu stolika mikroskopu wędruje w stronę środowiska o większej gęstości optycznej; w pewnych typach mikroskopu polaryzacyjnego, w których obniżany i podwyższany jest tubus mikroskopu, obserwuje się efekt przeciwny, tzn. przy obniżaniu tubusa mikroskopu widać, że smuga Beckego przesuwa się w stronę środowiska o mniejszej gęstości optycznej, a przy jego podwyższaniu przechodzi w stronę środowiska o większej gęstości optycznej.

Środowiska, których przekroje mieszczą się w centralnej części pola widzenia i są zatopione w innym środowisku (mogą to być wrostki), są porównywane dzięki zjawisku pozornego zwiększania lub zmniejszania zajmowanej powierzchni w trakcie niewielkiego obniżania lub podwyższania stolika mikroskopu. Podczas podwyższania stolika mikroskopu środowisko gęstsze optycznie w stosunku do swego otoczenia sprawi wrażenie powiększającego zajmowaną powierzchnię (rys. 122). W pewnych typach mikroskopu polaryzacyjnego, w których ruchomy jest tubus, obserwowany efekt będzie przeciwny (por. opis wcześniej). Inna sytuacja zaistnieje podczas obniżania stolika mikroskopu. Środowisko gęstsze optycznie sprawi wrażenie zmniejszającego powierzchnię, a środowisko rzadsze optycznie — powiększającego powierzchnię.



Rys. 122. Zachowanie się smugi Beckego (linia przerywana) podczas podwyższania stolika mikroskopu

Dokładniejsze porównanie wartości współczynników refrakcji środowisk anizotropowych wymaga wykonania obserwacji smugi Beckego w dwu wzajemnie prostopadłych kierunkach. Po wykonaniu pierwszego porównania współczynników refrakcji stolik mikroskopu z preparatem należy obrócić o 90° , powtarzając procedurę obserwacji i interpretacji zachowania się smugi Beckego. Oba zbadane azymuty przekroju kryształu reprezentują maksymalną i minimalną wartość współczynnika refrakcji w tym przekroju i są półosiami elipsy powstałej z przecięcia indykatrixy płaszczyzną preparatu mikroskopowego. Jeśli będzie to przekrój prostopadły do osi optycznej, to współczynniki refrakcji tego przekroju nie będą się różniły.

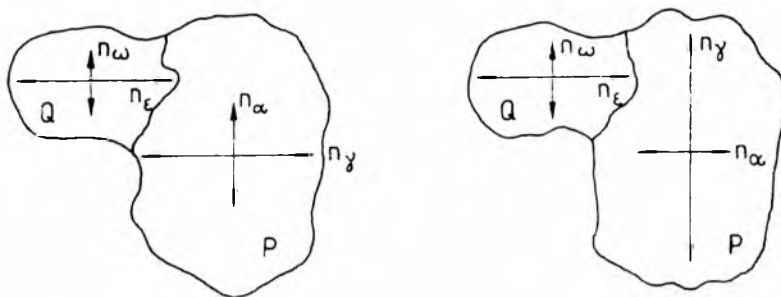
Chcąc określić wartość współczynników refrakcji kryształu jednoosiowego, wybieramy przekrój równoległy do osi krystalograficznej Z . Jest to przekrój o największej dwójłomności. Natomiast chcąc określić wartość współczynników refrakcji kryształu dwuosiowego, wyszukujemy przekrój kryształu równoległy do płaszczyzny osi optycznych. Jest to również przekrój o największej dwójłomności.

Do uzyskania dokładnych ocen współczynników refrakcji porównywanych kryształów najkorzystniejsze są warunki, gdy porównywane przekroje wygaszają równocześnie lub prawie równocześnie. Oznacza to, że azymuty drgań ich przekrojów eliptycznych indykatrixy są względem siebie równoległe. Wykorzystuje się je do przybliżonego określania składu plagioklazów przez porównanie z kwarcem (rys. 123, tab. 15).

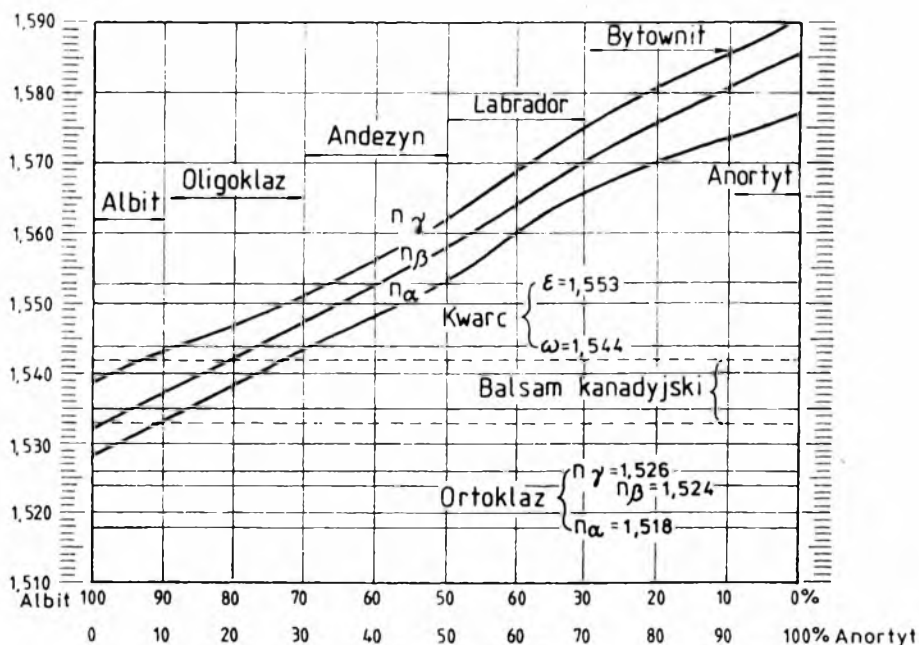
Jeśli współczynniki refrakcji sąsiadujących środowisk będą jednakowe lub tylko nieznacznie będą się różnić, np. na trzecim lub czwartym miejscu po przecinku, to smuga Beckego nie pojawi się lub będzie bardzo niewyraźna, słabo widoczna.

Przyczyną tworzenia się smugi Beckego jest zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia od powierzchni granicznej porównywanych środowisk (rys. 124), która jest ustawiona prostopadle lub prawie prostopadle do powierzchni preparatu mikroskopowego, a stycznie do strumienia światła wędrującego zgodnie z osią optyczną mikroskopu.

a)



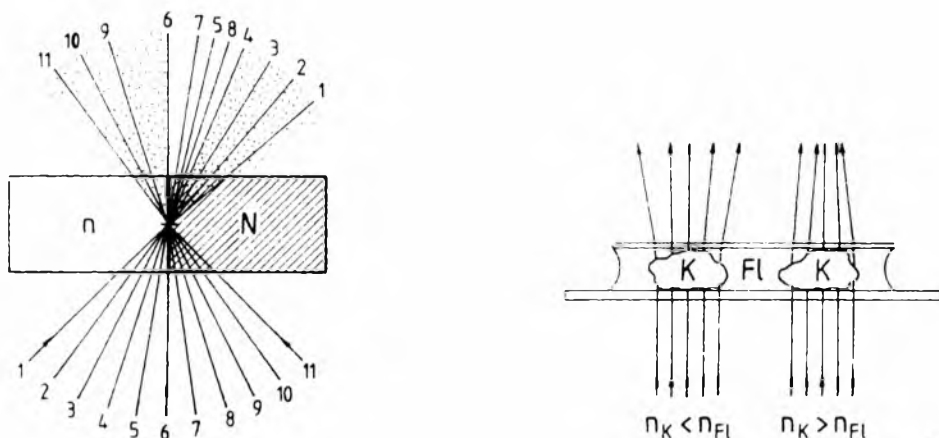
b)



Rys. 123. Współczynniki refrakcji plagioklazów i kwarcu (b) oraz najbardziej korzystne wzajemne położenie przekrojów kwarcu i plagioklazów do oznaczenia w preparatach mikroskopowych (a)

Q — kwarc, P — plagioklaz, n_α , n_β , n_γ — współczynniki refrakcji plagioklazu, n_ϵ , n_ω — współczynniki refrakcji kwarcu

Promienie biegnące od strony środowiska o mniejszym współczynniku załamania światła przekraczają granicę środowiska o większym współczynniku załamania światła bez trudu, w części załamując się. Promienie biegnące od strony środowiska o większej gęstości optycznej ulegają natomiast całkowitemu wewnętrznemu odbiciu, gdyż padają na granicę środowisk pod kątem większym od granicznego (por. rozdz. 4). Od strony środowiska gęstszego optycznie skupia się



Rys. 124. Powstawanie smugi Beckego wskutek całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy dwóch środowisk optycznych
K — kwarc, Pl — plagioklaz, n — środowisko rzadsze optycznie, N — środowisko gęstsze optycznie

więcej promieni świetlnych, co powoduje powstanie smugi Beckego. Przesuwając stolik mikroskopu powyżej lub poniżej poziomu maksymalnego wyostrenia konturu granicy porównywanych środowisk, w rezultacie można obserwować odrywającą się odpowiednio po jednej lub po drugiej stronie konturu stopniowo rozplywającą się i tracącą kontrast smugę Beckego.

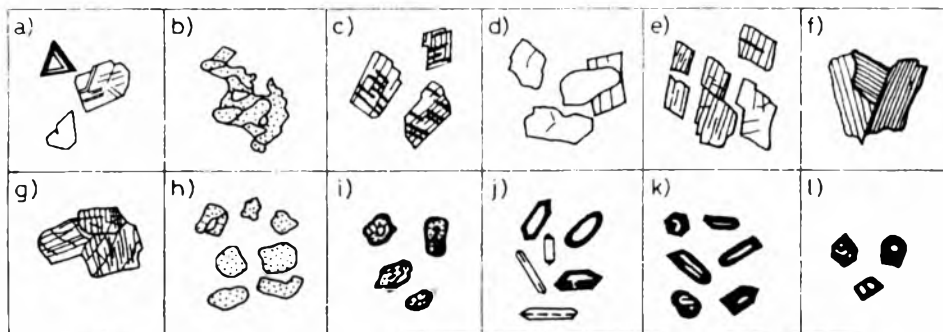
Tabela 15

Określenie stosunku zawartości cząsteczek albitowej i anortytowej
w plagioklazach według metody Beckego

W położeniu równoległym n_y II n_{ϵ} lub n_{ω} II n_{ϵ}	W położeniu prostopadłym $n_y \perp n_{\epsilon}$	Nazwa plagioklazu	% mol. anortytu
$n_{\omega} > n_a$ $n_{\epsilon} > n_y$	$n_{\omega} > n_y$ $n_{\epsilon} > n_a$	albit	0—16
$n_{\omega} > n_a$ $n_{\epsilon} > n_y$	$n_{\omega} = n_y$ $n_{\epsilon} > n_a$	oligoklaz	16—22
$n_{\omega} = n_a$ $n_{\epsilon} > n_y$	$n_{\omega} > n_y$ $n_{\epsilon} > n_a$	oligoklaz zasadowy	22—29
$n_{\omega} > n_a$ $n_{\epsilon} = n_y$	$n_{\omega} < n_y$ $n_{\epsilon} > n_a$	andezyn	29—40
$n_{\omega} < n_a$ $n_{\epsilon} < n_y$	$n_{\omega} < n_y$ $n_{\epsilon} = n_a$	andezyn	40—46
$n_{\omega} < n_a$ $n_{\epsilon} < n_y$	$n_{\omega} < n_y$ $n_{\epsilon} < n_a$	labrador, bytownit, anortyt	46—100

22.3.1.2. Metoda reliefu

Kontur kryształu zanurzonego w cieczy jest tym wyraźniejszy, im większa jest różnica współczynników refrakcji kryształu i jego otoczenia. Zjawisko to wykorzystuje się do porównywania i względnej oceny współczynników refrakcji w preparatach mikroskopowych. Różnica współczynników refrakcji i jego otoczenia wyraża się zjawiskiem reliefu (rys. 125).



Rys. 125. Relief niektórych minerałów w balsamie kanadyjskim

a) fluoryt, b) opal, c) mikroklin, d) kwarc, e) anortyt, f) muskowit, g) piroksen, h) oliwin, i) granat, j) cyrkon, k) rutyl, l) kasyteryt (kierunek wzrostu reliefu od a do l)

Relief przejawia się złudzeniem optycznym, które polega na pozornym wystawianiu ponad powierzchnię preparatu (relief dodatni) lub pozornym zagłębieniu w powierzchnię preparatu (relief ujemny) przekroju minerału różniącego się wartością współczynnika refrakcji od swego otoczenia. Zjawisko to jest tym wyraźniejsze, im większa jest różnica współczynników refrakcji między przekrojem minerału i jego otoczeniem.

Z reliefem związana jest wyrazistość konturu przekroju kryształu. Im większa jest różnica współczynników refrakcji między przekrojem i jego otoczeniem, tym kontur przekroju jest wyraźniejszy, zaznaczony mocniejszą i grubszą linią.

Odróżnienie reliefów dodatnich i ujemnych, szczególnie dla początkującego obserwatora, nie zawsze jest łatwe, ale poprawność wykonanej obserwacji można skontrolować metodą F. Beckego. Obserwacji reliefu dokonuje się najdogodniej przy nieco zmniejszonym natężeniu strumienia światła (przymkniętej diafragmie lub nieco opuszczonym oświetlaczu) z wyłączonym analizatorem.

Biorąc za kryterium relief w balsamie kanadyjskim, dokonano podziału reliefów minerałów na:

- nadzwyczaj silne ($n > 2,0$; np. rutyl, anataz, brookit),
- bardzo silne ($2,0 > n > 1,8$; np. cyrkon, tytanit, niektóre granaty, egiryn, syderyt, fajalit),
- silne ($1,8 > n > 1,7$; np. niektóre granaty, zoizyt, korund, staurolit, hipersten, dysten, magnezyt, epidot, lamprobolit, augit egirynowy),
- dość silne ($1,7 > n > 1,65$; np. kalcyt, dolomit, augit, enstatyt, bronzyt, turmaliny, forsteryt, diopsyd, sillimanit),
- średnie ($1,65 > n > 1,60$; np. apatyt, szamozyt, andaluzyt, topaz, celestyn, baryt, wollastonit, glaukofan, hornblenda, prehnit, biotyt, aktynolit, tremolit),
- słabe ($1,60 > n > 1,54$; np. pennin, kwarc, plagioklasy, kordieryt, kaolinit, klinochlor, muskowit, talk, anhydryt, halit, illit, gibbsyt, skapolity),
- reliefy pośrednie (bliskie reliefowi balsamu kanadyjskiego):
 - bardzo słabe dodatnie lub ujemne ($1,54 > n > 1,52$; np. nefelin, skała potasowy, gips, chalcedon),
- reliefy ujemne:
 - słabe ($1,52 > n > 1,46$; np. sylwin, skaleniowce, zeolity, montmorillonit, szkło wulkaniczne),
 - średnie ($n < 1,46$; np. opal, fluoryt).

Przekroje kryształów anizotropowych wykazują zmienny relief. Zjawisko to jest najbardziej wyraziste w minerałach charakteryzujących się dużą różnicą współczynników refrakcji, czyli silnie dwójłomnych, takich jak węglany, saletra chilijska, zwłaszcza widzianych w przekrojach równoległych do osi optycznej (kryształy jednoosiowe) lub prostopadłych względem normalnej optycznie (kryształy dwuosiowe). Polega ono na zauważalnej zmianie reliefu przekroju minerału anizotropowego podczas szybkiej rotacji preparatu stolikiem mikroskopu o kąt 90° . Ocena wyrazistości zmiany reliefu przekroju minerału wymaga porównania reliefu, gdy przez przekrój przenikają fale spolaryzowane, drgające w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny drgań polaryzatora. Oba azymuty przekroju kryształu reprezentują zarazem maksymalną i minimalną wartość współczynnika refrakcji w tym przekroju i są zgodne z półosiami elipsy powstałej z przecięcia bryły optycznej kryształu (indykatrysy) płaszczyzną preparatu mikroskopowego.

Aby dokonać oceny zmiennego reliefu, należy:

- włączyć analizator,
- rotacją stolika mikroskopu doprowadzić przekrój minerału anizotropowego do całkowitego wygaszenia,
- wyłączyć analizator,
- ocenić relief przekroju kryształu,
- wykonać rotację preparatu mikroskopowego stolikiem mikroskopu

o 90°, obserwując jednocześnie zmieniający się mniej lub bardziej relief przekroju kryształu i przeprowadzić jego wizualną ocenę; zmienny relief jest wykorzystywany jako jedna z ważnych cech diagnostycznych minerałów o silnej dwójłomności, np. węglanów, tytanitu.

22.3.1.3. Metoda „jaszczurowatej powierzchni”

Jeśli istnieje dostatecznie duża różnica współczynników refrakcji między kryształem i otoczeniem, to jego przekrój widziany mikroskopowo ujawnia efekt optyczny „jaszczurowatej powierzchni” spowodowany obecnością licznych drobnych nierówności, chropowatości i zadziórów powstałych w trakcie przygotowywania preparatu (ścieniania przez ścieranie proszkiem szlifierskim na tarczy szlifierskiej). Defekty te zakłócają i jednocześnie ograniczają bieg strumienia światła przez przekrój. Im różnica współczynników refrakcji między badanym mikroskopowo kryształem i jego otoczeniem jest większa, tym większa jest wyrazistość „jaszczurowatej powierzchni”.

Dla minerałów zatopionych w balsamie kanadyjskim pierwsze, niezbyt wyraźne oznaki „jaszczurowatej powierzchni” występują wtedy, gdy współczynnik refrakcji minerału mieści się w przedziale od 1,6 do 1,65 (np. w andaluzycie, apatycie, topazie, barycie) lub od 1,46 do 1,52 (w niektórych zeolitach i skaleniowych). Nieco wyraźniejsza „jaszczurowata powierzchnia” występuje w minerałach, których współczynnik refrakcji zawiera się w przedziale od 1,65 do 1,70 (są to np. oliwiny, pirokseny, węglany). Najwyraźniejszą, łatwo zauważalną „jaszczurowatą powierzchnię” mają przekroje minerałów, których współczynnik refrakcji jest większy od 1,7 lub mniejszy od 1,46 (można tu wymienić granaty, spinele, staurolit, magnezyt, syderyt, epidot, tytanit, opal, fluoryt). „Jaszczurowata powierzchnia” jest uwarunkowana także w pewnym stopniu twardością i polerowalnością minerału. Stąd też minerały o podobnym współczynniku refrakcji mogą się różnić wyrazistością i morfologią „jaszczurowatej powierzchni”. „Jaszczurowatą powierzchnię” należy uwzględniać w identyfikacji minerałów jako indywidualną, swoistą cechę. Ponadto coraz powszechniejsze stosowanie preparatów uniwersalnych (polerowanych płytek cienkich) nieco zmieniło tę sytuację. Ich doskonalsze polerowanie powoduje, że „jaszczurowata powierzchnia” jest w nich słabiej widoczna.

22.3.1.4. Metoda immersyjna

Metoda ta wykorzystuje, a także łączy zalety metod F. Beckego i reliefu. Polega na określeniu pod mikroskopem wartości współczynnika refrakcji okruchu minerału zanurzonego w cieczy o znanej wartości współczynnika refrakcji (tzw. cieczy immersyjnej — tab. 16). Ziarno mineralne o określonej wartości współczynnika refrakcji zanurzone w cieczy immersyjnej o takim samym współczynniku refrakcji nie wykazuje reliefu (kontury są niewidoczne) i smugi Beckego, ale tylko w świetle monochromatycznym. W świetle białym zaś na granicy obu środowisk występuje efekt chromatyczny. Podczas podnoszenia tubusa mikroskopu do wnętrza kryształu wędruje smuga czerwona, a do cieczy immersyjnej — smuga niebieskozielona, co odpowiada zrównaniu współczynników refrakcji w świetle sodowym. Im większa jest różnica współczynników refrakcji ziarna mineralnego cieczy immersyjnej, tym wyraźniejszy jest relief i smuga Beckego.

Współczynnik refrakcji cieczy immersyjnej można łatwo i precyzyjnie oznaczać refraktometrycznie lub metodą pryzmatu (przez napełnienie pryzmatu cieczą immersyjną). Szczególnie użyteczny do tego celu jest refraktometr Jelleya wyposażony w pusty pryzmat do cieczy immersyjnej o objętości około 2 mm³, umożliwiający pomiar w zakresie od 1,116 do 2,353 lub od 1,333 do 1,920, z dokładnością $\pm 0,001$.

Jako ośrodek immersyjny używa się całego zestawu cieczy różniących się współczynnikiem refrakcji (tab. 16). Najlepsze są ciecze zmieniające współczynnik refrakcji w miarę rozcieńczania, proporcjonalnie do stopnia rozcieńczenia.

Do badań immersyjnych wyzyskuje się zwykle okruchy mineralne o wielkości od 0,05 mm do 0,5 mm. Z materiału okruchowego wykonuje się preparaty proszkowe (ziarnowe), których lepiszczem jest ciecz immersyjna. Przy dostatecznej staranności metodą tą można oznaczyć współczynnik refrakcji z dokładnością do trzeciego, a w wyjątkowych okolicznościach do czwartego miejsca po przecinku.

Tabela 16

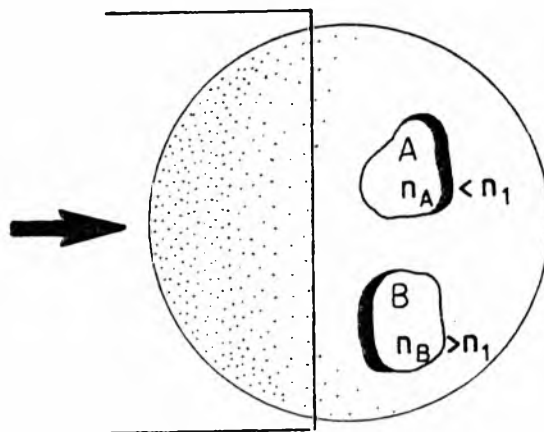
Wartości współczynnika refrakcji niektórych cieczy immersyjnych

Nazwa cieczy	n (20°C)	Nazwa cieczy	n (20°C)
Woda (H ₂ O)	1,333	Olejek sandałowy	1,508
Alkohol etylowy	1,362	Monochlorobenzen	1,525
Heksan	1,375	Bromek etylenu	1,539
Alkohol propylowy	1,385	Olejek goździkowy	1,544
Alkohol izo-amylowy	1,407	Balsam kanadyjski	1,545

Nazwa cieczy	n (20°C)	Nazwa cieczy	n (20°C)
Paraldehyd	1,420	Kreozol	1,546
Monochlorooctan etylu	1,421	α -nitrotoluen	1,542
Dwuchlorooctan etylu	1,439	Nitrobenzen	1,552
Chloroform	1,446	Bromobenzen	1,560
Czterochlorek węgla	1,460	Benzoesan benzylu	1,569
Olejek lawendowy	1,463	α -toluidyna	1,573
Olejek bergamotowy	1,465	Anilina	1,585
Nafta	1,45–1,47	Bromoform	1,598
Gliceryna	1,473	Olejek cynamonowy	1,600
Terpentyna	1,470	Jodobenzen	1,620
Olejek migdałowy	1,475	<i>m</i> -bromoanilina	1,626
Olej lniany	1,480	Chinolina	1,627
Olej rycynowy	1,490	Czterobromoetan	1,628
Toluen	1,497	Dwusiarczek węgla	1,630
Benzen	1,501	α -chloronaftalen	1,633
Olejek cedrowy	1,503	α -bromonaftalen	1,658
Olejek anyżkowy	1,504	α -jodonaftalen	1,702
o-ksylen	1,505	Jodek metylenu	1,742

22.3.1.5. Metoda skośnego oświetlenia

Omawiana metoda jest wariantem metody immersyjnej. Polega na obserwacji zachowania się konturu zanurzonego w cieczy immersyjnej ziarna mineralnego przy częściowym przesłonięciu strumienia światła biegnącego zgodnie z osią optyczną mikroskopu. Częściowe przysłonięcie światła osiąga się przez wsunięcie w bieg strumienia światła oprawki analizatora, płytki pomocniczej lub niewielkiej kartki papieru. Przeszkoda ta może być wprowadzona w bieg strumienia światła przez szczelinę dla płytek pomocniczych lub tuż pod stolikiem mikroskopu. Przysłonięcie powoduje wytworzenie się na konturze ziarna pogrubionego cienia. Jeśli współczynnik refrakcji obserwowanego ziarna jest większy od współczynnika refrakcji cieczy immersyjnej, to cień wystąpi na krawędzi ziarna od strony wsuwanej przeszkody, jeśli mniejszy, to wystąpi po stronie przeciwnej (rys. 126).



Rys. 126. Metoda skośnego oświetlenia

Chcąc dokonać skutecznej obserwacji w warunkach skośnego oświetlenia, należy:

- wybrać ziarno o owalnym, wypukłym kształcie, którego wielkość mieści się w przedziale od 0,05 mm do 0,2 mm (ziarno płaskie o pokroju cienkiej płytki lub blaszki jest nieprzydatne — zjawisko cienia jest niezauważalne),
- użyć obiektywu średnioogniskowego (z zastosowaniem obiektywu krótkoogniskowego zjawisko cienia jest niezauważalne).

Powstanie cienia na konturze owalnego, wypukłego ziarna mineralnego uzasadnia się usunięciem przez przeszkodę najsilniej załamanych brzegiem ziarna promieni, czyli najbardziej odchylonych od biegu strumienia światła w mikroskopie. Owalne, wypukłe ziarno mineralne działa jak soczewka skupiająca wówczas, gdy współczynnik refrakcji ziarna jest większy od współczynnika refrakcji cieczy immersyjnej, a na zasadzie soczewki rozpraszającej działa w sytuacji odwrotnej.

22.3.1.6. Metoda M.F. de Chaulnesa

Metodę stosuje się w preparatach specjalnie grubych. Wyniki uzyskiwane w standardowych preparatach mikroskopowych (o grubości od 0,02 mm do 0,03 mm) nie są dostatecznie dokładne.

Na podstawie analizy geometrycznej drogi wiązki światła w płycie krystalicznej M.F. de Chaulnes wykazał, że:

$$d = h (\operatorname{tga} / \operatorname{tg}\beta),$$

gdzie:

- d — rzeczywista grubość preparatu mikroskopowego,
- h — pozorna grubość preparatu mikroskopowego,
- a — kąt padania promienia wchodzącego do płytki krystalicznej,
- β — kąt załamania promienia wchodzącego do płytki krystalicznej.

Pozorną grubość preparatu mikroskopowego określa się różnicą położenia stolika mikroskopu między ostrym widzeniem dolnej i górnej powierzchni preparatu, wyrażającą się wielkością skoku śruby mikrometrycznej mikroskopu (zwykle 1 działka skali skoku = 0,002 mm). Kąt padania i załamania promieni wchodzących do preparatu mikroskopowego jest bardzo mały, dlatego stosunek tangensów tych kątów można zastąpić stosunkiem ich sinusów. Stosunek sinusów kąta padania i załamania jest równy współczynnikowi refrakcji płytki krystalicznej i stąd

$$n = d/h,$$

gdzie:

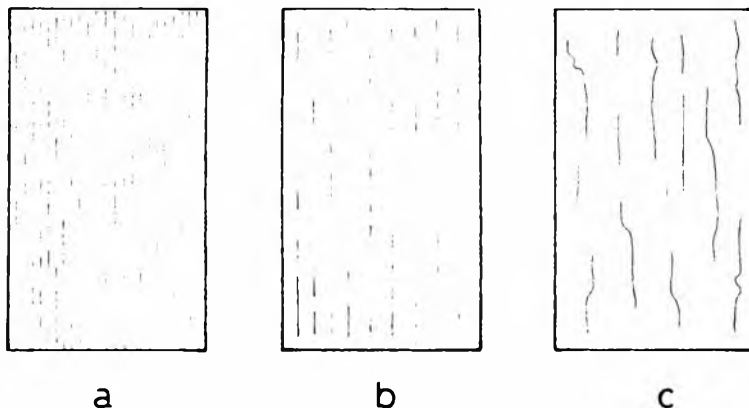
- n — współczynnik refrakcji płytki krystalicznej,
- d — rzeczywista grubość płytki krystalicznej,
- h — pozorna grubość płytki krystalicznej.

22.3.2. Wygaszanie światła przez kryształy i pomiar kąta wygaszania

Symetria geometryczna kryształu, wyrażona mikroskopowo wielobocznym konturem (kryształ automorficzny) oraz śladami płaszczyzn łupliwości (tzw. rysy łupliwości) i zbliżniaczeń, pozostaje w ścisłym związku ze stanem symetrii optycznej kryształu. Związek ten da się odczytać na podstawie położenia pozycji wygaszenia światła względem poszczególnych elementów budowy geometrycznej kryształu, np. względem rys łupliwości czy śladów ścian kryształu.

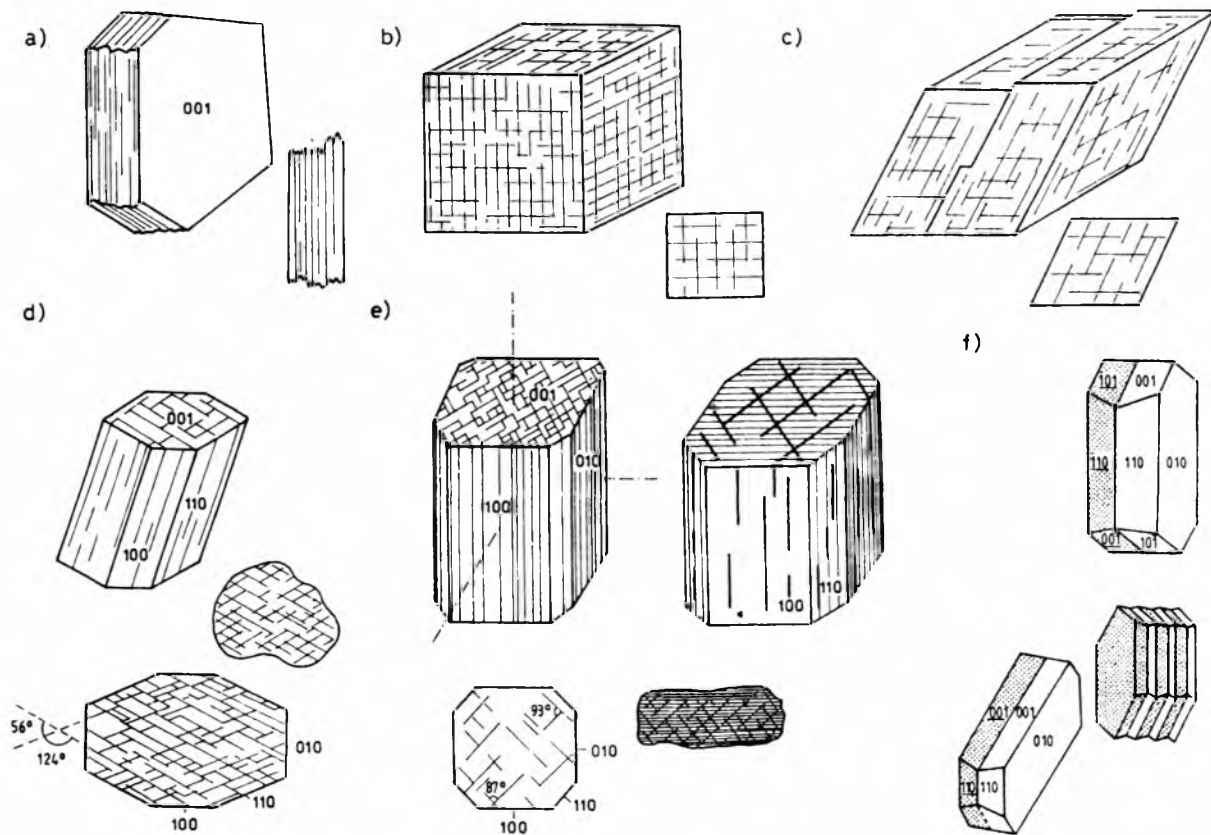
Wygaszenie światła przez przekrój kryształu oznacza, że osie przekroju eliptycznego indykatrixy określające kierunki drgań promieni światła przechodzącego przez ten przekrój są równoległe do kierunku drgań polaryzatora i analizatora. Jeśli mikroskop jest właściwie uregulowany, to kierunki drgań polaryzatora i analizatora odzwierciedla w polu widzenia pionowa dla polaryzatora i pozioma dla analizatora nieć krzyża nici pajęczych okularu. Tym sa-

mym nitki krzyża pajęczego okularu znaczą położenie osi przekroju eliptycznego indyktrisy w wygaszonym przekroju kryształu anizotropowego na tle jego elementów budowy geometrycznej (konturu, śladów płaszczyzn łupliwości i zbliźniaczeń). Elementy budowy geometrycznej przekroju kryształu stanowią swoisty układ odniesienia do oceny położenia pozycji wygaszenia w tym przekroju. Dysponując różnymi przekrojami tego samego minerału, łatwo można określić położenie indyktrisy względem jego głównych kierunków krystalograficznych.



Rys. 127. Ślady płaszczyzn łupliwości
a — doskonałej, b — wyraźnej, c — niewyraźnej

Kontur kryształu jest rezultatem intersekcji bryły geometrycznej kryształu płaszczyzną preparatu mikroskopowego. Najczęściej ma formę mniej lub bardziej regularnego wieloboku odwzorowującego pośrednio symetrię geometryczną minerału (zarys jego postaci krystalograficznej). Wynikiem tej samej intersekcji są ślady płaszczyzn łupliwości i płaszczyzn zbliźniaczenia. Łupliwość, powielająca ściany postaci krystalograficznej, nie zawsze pozostaje w widocznym związku z konturem kryształu. Ilość systemów łupliwości zależy od kierunku przecięcia bryły geometrycznej kryształu płaszczyzną preparatu mikroskopowego, np. przekrój prostopadły do krótszej osi słupa może wykazywać dwa lub trzy systemy łupliwości, gdy tymczasem przekrój równoległy do dłuższej osi słupa tego samego minerału będzie ujawniał obecność tylko jednego systemu łupliwości. Wyrzistość mikroskopowa śladów płaszczyzn łupliwości należących do różnych systemów (kierunków) rzadko jest jednakowa (rys. 127). Wyrzistość rys łupliwości zależy od wielkości współczynników refrakcji. Również wielkość kryształu nie pozostaje bez wpływu na możliwość postrzegania i wyrzistość rys łupliwości. Przeważnie jest ona dużo gorsza w małych kryształach.



Rys. 128. Łupliwość i zbliźniaczenia w kryształach

a) muskowitu, b) halitu, c) kalcytu, d) hornblendy, e) augitu (diallagu), f) zbliźniaczenie plagioklazu

Przekroje minerałów skałotwórczych wykazują zwykle obecność (rys. 128):

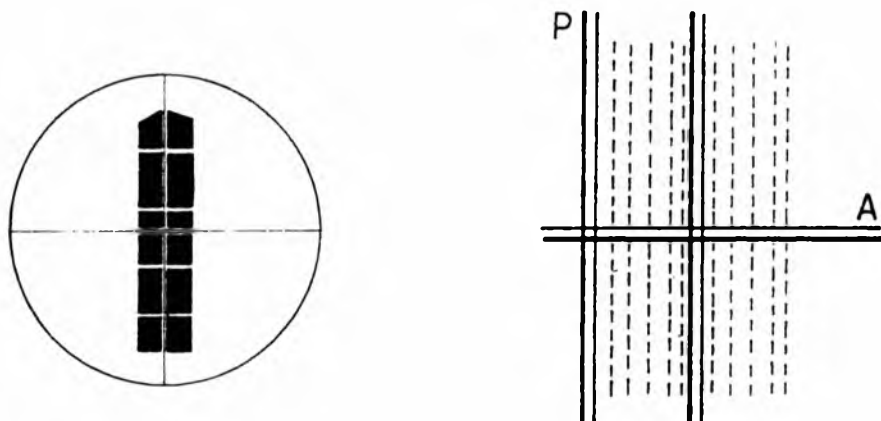
- jednego systemu łupliwości — łyszczyki w przekrojach prostopadłych do płaszczyzn 001, pirokseny i amfibole w przekrojach równoległych do osi Z;
- dwóch systemów łupliwości — kalcyt, dolomit, gips, anhydryt, halit, niektóre pirokseny i amfibole w przekrojach prostopadłych do osi Z; systemy te mogą się przecinać pod kątem prostym — ortogonalnie lub pod kątem ostrym czy rozwartym — diagonalnie;
- trzech systemów łupliwości — niektóre pirokseny w przekrojach prostopadłych do osi Z ujawniają obecność trzeciego systemu łupliwości, zwanego łupliwością bronzytową — u ortopiroksenów i łupliwością diallagową — u klinopiroksenów.

Spotyka się też przekroje minerałów nie ujawniające łupliwości, np. przekroje łyszczyków równoległe do płaszczyzny 001. Nieliczna grupa minerałów skałotwórczych wyróżnia się brakiem łupliwości, np. kwarc. W przekrojach mikroskopowych tych minerałów są widoczne tylko spękania, których ślady przecięcia się z płaszczyzną preparatu przebiegają nieregularnie i niekonsekwentnie.

Ważnym elementem ujawniającym stan geometrii kryształu są ślady przecięcia się płaszczyzny zbliźniczenia z płaszczyzną preparatu, tzw. szwy bliźniacze. Niektóre przekroje mogą zawierać wiele powtarzających się szwów bliźniaczych (tzw. zrosty wielokrotne) przecinających się wzajemnie pod różnymi kątami i reprezentujących różne prawa bliźniacze, np. zbliźniczenia skaleni.

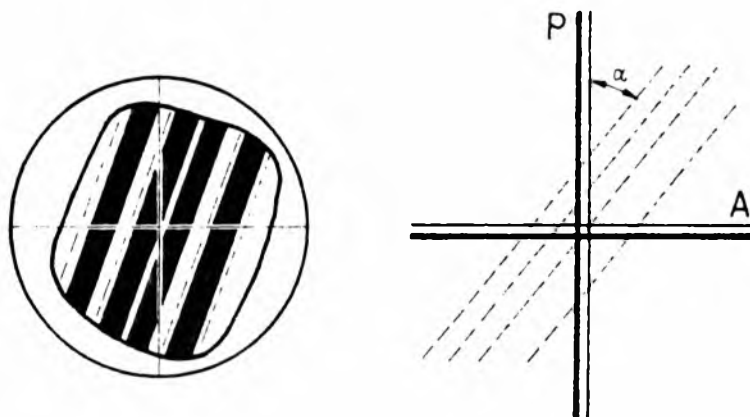
Zależnie od wzajemnej relacji elementów budowy geometrycznej i optycznej przekroju kryształu wyróżnia się:

- proste wygaszenie światła, gdy pozycja wygaszenia światła pokrywa się ze śladem ścian kryształu, płaszczyzny łupliwości lub szwu bliźniaczego (rys. 129);



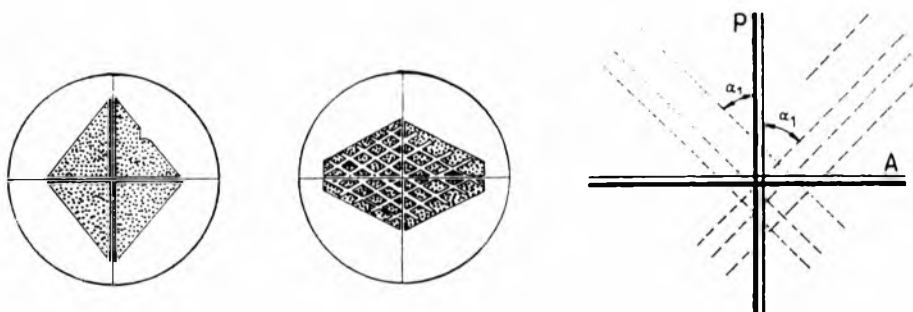
Rys. 129. Proste wygaszenie światła

- skośne wygaszenie światła, gdy pozycja wygaszenia światła nie pokrywa się ze śladem ściany kryształu, płaszczyzny łupliwości lub szwem bliźniaczym (rys. 130);



Rys. 130. Skośne wygaszenie światła
 α — kąt wygaszenia światła

- symetryczne wygaszanie światła, które można uważać za szczególny przypadek wygaszenia skośnego, gdy pozycja wygaszenia światła jest dwusieczną kąta tworzonego przez ślady ścian kryształu lub płaszczyzn łupliwości (rys. 131);



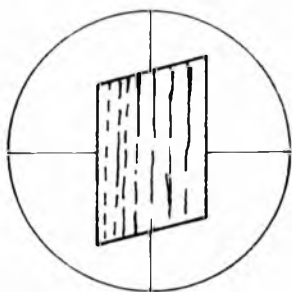
Rys. 131. Symetryczne wygaszenie światła
 α — kąt wygaszenia światła

- spokojne, jednorodne wygaszanie światła, które zachodzi w przekrojach minerałów nie wykazujących obecności śladów ścian kryształu, płaszczyzn łupliwości lub szwów bliźniaczych (np. kseromorficzny kwarc) jednocześnie, równomiernie i całkowicie na całej powierzchni przekroju;
- niespokojne wygaszanie światła, które zachodzi w przekrojach minerałów bez elementów budowy geometrycznej, gdy ściemnianie następuje niejednocześnie na całej powierzchni przekroju;

wyróżnia się niespokojne faliste wygaszanie światła, gdy podczas rotacji preparatu przetacza się przez powierzchnię przekroju fala ściemnienia i rozjaśnienia, niespokojne smużyste wygaszenie światła, gdy przez przekrój przetacza się smużysta fala ściemnienia i rozjaśnienia oraz niespokojne mozaikowe wygaszenie światła, gdy przekrój wygasza światło sektorowo (mozaikowo).

Kąt między kierunkiem drgań światła spolaryzowanego przechodzącego przez przekrój minerału anizotropowego bez podwójnego załamania (pozycja wygaszania) i określonym kierunkiem geometrycznym tego przekroju, reprezentowanym przez ślad ściany kryształu, płaszczyznę łupliwości lub szew bliźniaczy, nazywa się kątem znikania (wygaszania, ściemniania) światła i wyraża w stopniach (rys. 132).

a)



b)



Rys. 132. Pomiar kąta wygaszenia światła

a) pierwszy odczyt położenia kryształu, b) drugi odczyt położenia przekroju kryształu

Żeby zmierzyć kąt znikania światła, należy:

- obrotem stolika mikroskopu ustawić wybrany element geometryczny kryształu (ślad ściany kryształu, płaszczyznę łupliwości lub szew bliźniaczy) zgodnie z pionową krzyżą nici pających okularu,
- odczytać to położenie na skali kątowej stolika mikroskopu,
- włączyć analizator,
- obrotem stolika mikroskopu doprowadzić przekrój do całkowitego wygaszenia (z ewentualnym wykorzystaniem płytki pomocniczej dla zmniejszenia błędu oceny pozycji wygaszenia — patrz rozdz. *Płytki pomocnicze i ich wykorzystanie*),
- odczytać to położenie na skali kątowej stolika mikroskopu.

Bezwzględna różnica pierwszego i drugiego odczytu wyrażona w stopniach określa kąt znikania światła w stosunku do wybranego kierunku krystalograficznego. Jeśli kąt znikania światła jest równy

0° , 90° lub wielokrotność tej wartości, jest to wygaszanie proste. Jeśli kąt znikania światła różni się od 0° , 90° lub wielokrotności tych wartości, jest to wygaszanie skośne, które w szczególnym przypadku może być wygaszaniem symetrycznym.

Kryształy optycznie jednoosiowe wygaszają:

- prosto względem ścian słupa i dwuścianu podstawowego,
- symetrycznie względem ścian piramid i romboedru.

W niektórych kryształach jednoosiowych spotyka się wygaszanie spokojne bądź niespokojne, jak np. u kwarcu.

Kryształy optycznie dwuosiowe charakteryzują się wygaszaniem skośnym, rzadziej spotyka się w nich wygaszanie proste, symetryczne, a jeszcze rzadziej spokojne lub niespokojne. Kryształy z układów:

- rombowego — wygaszają prosto na ścianach pasa osi X , Y i Z oraz symetrycznie na ścianach piramid,
- jednoskośnego — wygaszają prosto tylko na ścianach pasa osi Y ,
- trójskośnego — wygaszają skośnie na wszystkich ścianach, a tylko „przypadkowo” prosto, gdy indykatorysa kryształu trójskośnego, zajmująca położenie względem kierunków krystalograficznych, zależne od składu chemicznego kryształu, ułoży się równolegle do kierunków krystalograficznych.

Jeśli płaszczyzna preparatu mikroskopowego jest prostopadła do płaszczyzny zbliźniaczenia (szwu bliźniaczego), to przeważnie zachodzi symetryczne znikanie światła, ponieważ kierunki drgań światła w obu zrosniętych osobnikach mineralnych są nachylone symetrycznie względem płaszczyzny bliźniaczej. Nie zawsze wygaszanie światła względem szwu bliźniaczego jest symetryczne. Na przykład bliźniak karlsbadzki plagioklazu wygasza względem tego kierunku asymetrycznie, ponieważ należy do bliźniaków II rodzaju hemitropii. Przekroje takiego zbliźniaczenia wygaszają asymetrycznie, z wyjątkiem przekroju prostopadłego do osi bliźniaczej, w którym oba osobniki zachowują się jak monokryształ, wygaszając światło względem szwu skośnie albo prosto. Jeśli płaszczyzna preparatu mikroskopowego nie jest prostopadła do płaszczyzny zbliźniaczenia, to następuje asymetryczne znikanie światła w zrosniętych osobnikach mineralnych.

Kąt wygaszania światła w przekrojach zorientowanych względem kierunków krystalograficznych jest ważną cechą diagnostyczną niektórych minerałów, np. plagioklazów, piroksenów i amfiboli, pozwala bowiem określić udział procentowy w ich budowie ogniw końcowych tworzonych przez nie szeregów izomorficznych.

22.3.3. Pleochroizm (polichroizm)

Kryształy, podobnie jak wiele innych ciał fizycznych, absorbują fale elektromagnetyczne. Gdy pochłanianie zachodzi równomiernie w całym zakresie widma widzialnego fal elektromagnetycznych, lub gdy zaabsorbowany zostanie tylko niewielki wycinek widma widzialnego, wtedy kryształ pozostaje bezbarwny. Absorpcji znacznej części widma widzialnego towarzyszy wrażenie barwy.

Pochłanianie światła w kryształach izotropowych jest jednakowe we wszystkich kierunkach. Kryształy anizotropowe absorbują światło zależnie od kierunku jego rozchodzenia się w kryształach. Towarzyszy temu często zmiana barwy. Zjawisko zmiany barwy zależnie od kierunku rozchodzenia się światła w kryształach określa się mianem pleochroizmu (polichroizmu), czyli wielobarwności.

Intensywność pleochroizmu zależy od współczynnika absorpcji i grubości kryształu. W preparatach mikroskopowych pleochroizm bywa często słabo widoczny, gdy w grubszej płytce tego samego minerału jest już wyraźny lub nawet silny, np. w andaluzycie, kordierycie. Są też minerały, które ujawniają pleochroizm tylko w grubszych płytkach. Można tu wymienić apatyt, topaz, cyrkon i korund. Z tych względów zjawisko pleochroizmu bada się makroskopowo (głównie w gemmologii) i mikroskopowo (głównie w mineralogii i petrologii). W badaniu mikroskopowym używa się mikroskopu petrograficznego, a w badaniu makroskopowym dychroskopu, czyli tzw. lupy Haidingera, oraz mikroskopu gemmologicznego.

Zależnie od mikroskopowej wyrazistości pleochroizmu wyróżnia się kryształy:

- silniepleochroiczne — biotyt, szeryl, lamprobolit, glaukofan,
- wyraźnie pleochroiczne — hornblenda, stilpnomelan, piemontyt,
- umiarkowanie pleochroiczne — staurolit, riebeckit, pennin,
- słabopleochroiczne — epidot, augit tytanowy, augit bazaltowy, fengit,
- niepleochroiczne — kryształy izotropowe, kwarc, cyrkon, apatyt, sillimanit, muskowit, skalenie.

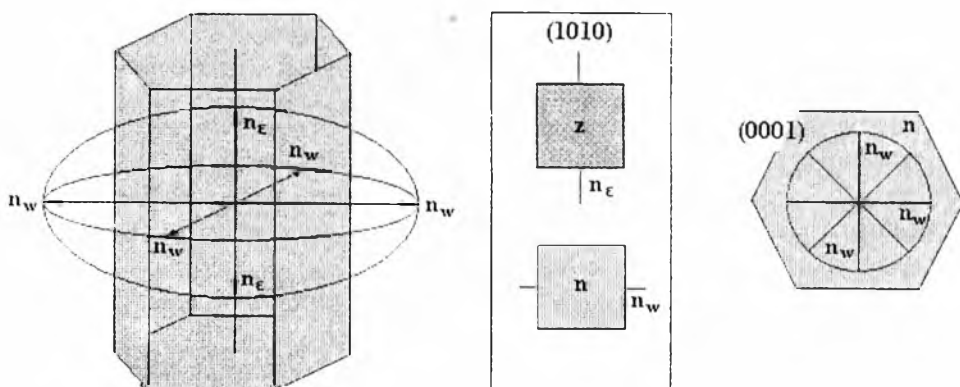
Pleochroizm jest ważną cechą identyfikacyjną kryształów anizotropowych, zwłaszcza silnie pleochroicznych. Chcąc ocenić pleochroizm mikroskopowo, należy:

- włączyć analizator,
- obrotem stolika mikroskopu uzyskać wygaszenie przekroju kryształu,
- wyłączyć analizator,
- stwierdzić barwę przekroju,

- dokonać rotacji o 90° badanym przekrojem kryształu, stwierdzając jednocześnie zmianę barwy przekroju (w minerałach pleochroicznych) lub brak takiej zmiany (w minerałach niepleochroicznych).

W kryształach pleochroicznych każdemu z azymutów drgań wzajemnie prostopadłych odpowiada pochłanianie fali elektromagnetycznej innej długości. Dlatego też dla różnych azymutów drgań powstają różne barwy pleochroiczne.

W kryształach optycznie jednoosiowych mogą wystąpić tylko dwie główne barwy pleochroiczne, odpowiadające kierunkom największej różnicy prędkości światła w kryształach (fali zwyczajnej i nadzwyczajnej), stąd pleochroizm kryształów jednoosiowych trzeba obserwować w przekrojach o największej dwójłomności, czyli w przekrojach zawierających oś krystalograficzną Z , a tym samym i oś optyczną takich kryształów (rys. 133). W przekrojach prostopadłych względem osi optycznej kryształy te nie wykazują pleochroizmu. Pleochroizm kryształów jednoosiowych często określa się mianem dichroizmu, zwłaszcza w praktyce gemmologicznej.

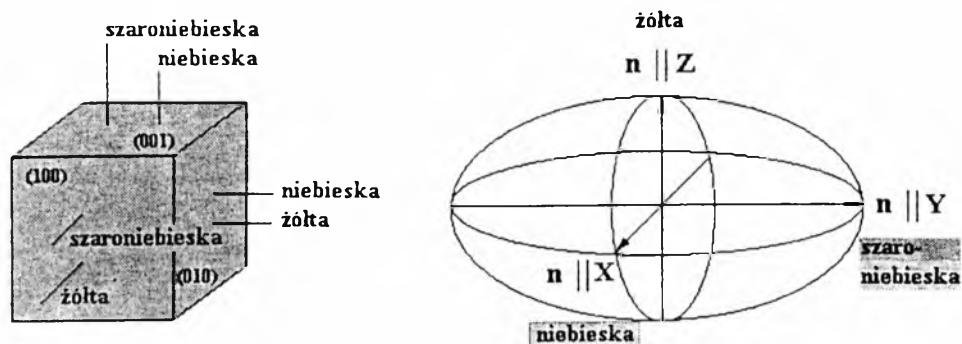


Rys. 133. Pleochroizm kryształów jednoosiowych optycznie na przykładzie szmaragdu (berylu)

z — barwa zielona, n — barwa niebieska; współczynnik refrakcji: n_w — promienia zwyczajnego, n_e — promienia nadzwyczajnego

W kryształach optycznie dwuosiowych wyróżnia się trzy podstawowe barwy pleochroiczne odpowiadające kierunkom głównych wartości współczynników refrakcji trójosiowej elipsoidy współczynnikowej tych kryształów (n_a, n_b, n_y). W przekrojach prostopadłych do normalnej optycznej obserwuje się barwy pleochroiczne związane z kierunkami drgań wektorów optycznych n_a i n_y (np. barwy żółta i szaroniebieska w kordierycie), a w przekrojach prostopadłych do n_y obserwuje się odpowiednio barwy pleochroiczne związane z wektorami optycznymi n_a i n_b (barwy żółta i niebieska w kordierycie), w

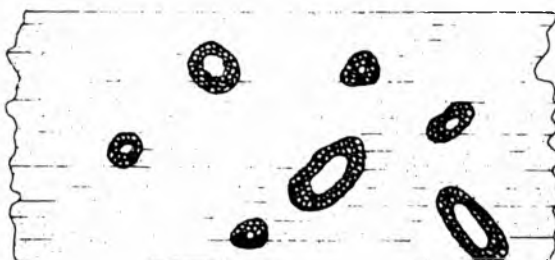
przekrojach prostopadłych zaś do n_a są to barwy pleochroiczne wektorów optycznych n_β i n_γ (barwy szaroniebieska i niebieska w kordierycie) – rys. 134. Z tych powodów pleochroizm kryształów dwuosiowych bywa określany mianem trichroizmu, szczególnie w badaniach gemmologicznych. W przekrojach prostopadłych do jednej z dwu osi optycznych kryształów dwuosiowych zjawiska pleochroizmu nie stwierdza się (nie ma zróżnicowania w intensywności barwy wraz z obrotem przekroju).



Rys. 134. Pleochroizm kryształów dwuosiowych optycznie na przykładzie kordierytu

Zarówno w kryształach jednoosiowych, jak i dwuosiowych przekroje przypadkowe dostarczają barw pleochroicznych pośrednich względem głównych barw pleochroicznych minerału, a ich wysycenie zależy od orientacji płaszczyzny przekroju kryształu w stosunku do kierunków reprezentujących główne barwy pleochroiczne kryształu. Każdy z wzajemnie prostopadłych azymutów drgań fal przenikających przez przekrój kryształu, naprowadzany kolejno obrotem stolika mikroskopu na azymut drgań polaryzatora, dostarcza właściwej mu barwy pleochroicznej, wynikającej z orientacji tego przekroju względem kierunków głównych barw pleochroicznych minerału. Rotując zatem przekrój minerału pleochroicznego o 360° , natrafia się czterokrotnie, co 90° , na zmianę barwy pleochroicznej, przy czym co 180° następuje powtórzenie tej samej barwy pleochroicznej, a największa różnica barw występuje podczas rotacji co 90° .

Rys. 135. Pola wzmocnionego pleochroizmu wokół wrostków promieniotwórczych (na przykładzie biotyty)



Specyficznym zjawiskiem pleochroicznym są widoczne mikroskopowo w niektórych minerałach tzw. pola pleochroiczne wokół wrostków radioaktywnych. Powstają w wyniku destrukcyjnego działania promieniowania α , rzadziej β , wywołującego się na skutek samorzutnego rozpadu izotopów promieniotwórczych zawartych we wrostkach. W rezultacie tworzą się wąskie, barwne aureole wzmocnionego pleochroizmu naśladujące kontur wrostków zawierających pierwiastki promieniotwórcze. Pola pleochroiczne zmieniają barwę lub jej natężenie w czasie rotacji przekroju kryształu stolikiem mikroskopu. Spotyka się je powszechnie w biotycie, chlorytach, niekiedy także w innych minerałach krzemianowych (rys. 135).

22.3.4. Barwy interferencyjne

Przejściu światła przez przekrój minerału anizotropowego towarzyszy w ogólnym przypadku podwójne załamanie światła i jednoczesna polaryzacja każdego z powstałych promieni w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Każdy z promieni ma inną wartość współczynnika refrakcji, a tym samym inną prędkość rozchodzenia się w kryształach. Różnica współczynników refrakcji powoduje, że promienie odchylają się od pierwotnego kierunku pod różnymi kątami. Z tego względu w czasie przebiegu przez płaskorównoległy przekrój kryształu wytwarza się pewna różnica dróg. Promienie wychodzące z anizotropowego przekroju kryształu różnią się zatem nie tylko kierunkiem płaszczyzny drgań, lecz także fazą.

Różnicą dróg nazywa się odległość między dwoma punktami wykazującymi zgodność w fazie drgań, z których każdy odnosi się do jednej z dwóch fal powstałych w wyniku podwójnego załamania światła w kryształach. Różnicę dróg wyraża się wzorem:

$$T = d(n'_e - n_\omega) \text{ — w kryształach jednoosiowych,}$$

$$T = d(n'_y - n'_a) \text{ — w kryształach dwuosiowych,}$$

gdzie:

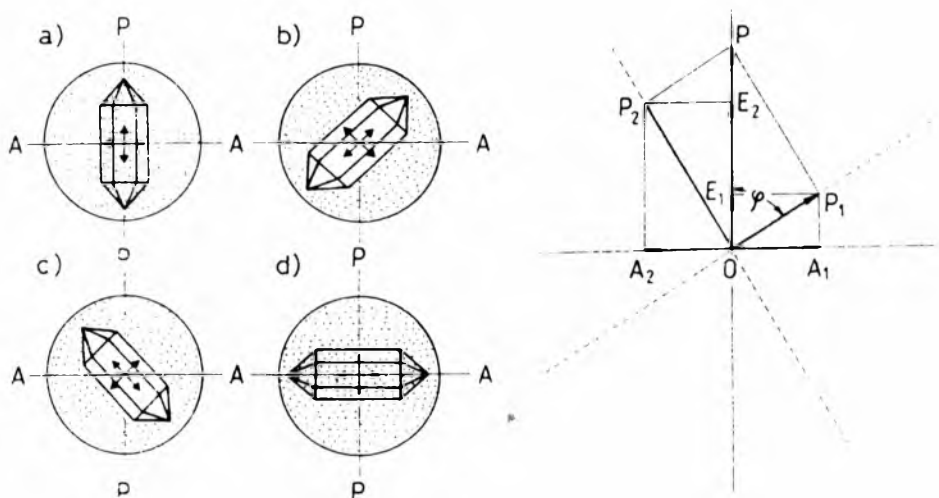
T — różnica dróg,

d — grubość preparatu mikroskopowego,

$(n'_e - n_\omega)$ — dwójłomność przekroju kryształu jednoosiowego,

$(n'_y - n'_a)$ — dwójłomność przekroju kryształu dwuosiowego.

Płaszczyzny drgań obu powstałych promieni są wzajemnie prostopadłe, dlatego nie mogą one interferować i biegną w przestrzeni niezależnie od siebie. Oko ludzkie nie odróżnia światła spolaryzowanego, wychodzącego z kryształu anizotropowego, od światła zwykłego, niespolaryzowanego. Wprowadzenie w bieg promieni wychodzących z kryształu analizatora umożliwia sprowadzenie do jednej płaszczyzny drgań fal powstałych w wyniku podwójnego załamania w kryształach, jako że w analizatorze obie fale powstałe na skutek podwójnego załamania w kryształach ulegają ponownie podwójnemu załamaniu. Ich składowe zwyczajne zostają pochłonięte, gdy tymczasem składowe nadzwyczajne zostają sprowadzone do wspólnej płaszczyzny, którą stanowi płaszczyzna drgań analizatora i interferują (rys. 136).



Rys. 136. Interferencja światła w płaszczyźnie drgań analizatora

a) i d) — pozycja wygaszenia światła, wektor OP zostaje wygaszony przez analizator, b) i c) — pozycja rozjaśnienia, wektor OP ulega podwójnemu załamaniu w kryształach, powstają składowe OP_1 i OP_2 , które następnie ponownie załamują się podwójnie i powstają odpowiednio OE_1 , OA_1 oraz OE_2 , OA_2 ; składowe OA_1 i OA_2 sprowadzone do wspólnej płaszczyzny interferują, podczas gdy składowe OE_1 i OE_2 ulegają wygaszeniu w płaszczyźnie analizatora

W przypadku gdy polaryzator i analizator są skrzyżowane, wówczas ze względu na utratę połowy długości fali wynikającą z samego faktu skrzyżowania polaryzatora i analizatora (składowe interferujących promieni są przeciwnie zwrócone), różnicy dróg wynoszącej całkowitą wielokrotność długości fali użytego światła odpowiada wygaszenie tej fali, a różnicy dróg wynoszącej nieparzystą wielokrotność połowy długości fali użytego światła odpowiada jej wzmocnienie. Gdy polaryzator i analizator mają płaszczyzny drgań równoległe, warunek interferencji jest odwrotny.

W wyniku interferencji tworzą się barwy interferencyjne. Nie należy ich mylić z barwami pleochroicznymi minerałów anizotro-

powych lub barwami minerałów izotropowych, które są rezultatem anizotropii absorpcji lub zwykłej absorpcji światła przez kryształy.

Chcąc zaobserwować barwy interferencyjne w preparacie mikroskopowym, należy:

- włączyć analizator,
- obrotem stolika mikroskopu wokół osi optycznej mikroskopu doprowadzić przekrój kryształu do pełnego rozjaśnienia; w czasie rotacji o 360° barwy interferencyjne pojawiają się czterokrotnie podczas kolejnych rozjaśnień następujących po kolejnych wygaszeniach światła.

Wysokość barwy interferencyjnej zależy od wytwarzanej przez przekrój kryształu różnicy dróg (T). Przekroje kryształów z preparatów mikroskopowych różnią się wysokością barw interferencyjnych. Jeśli standardowe preparaty mikroskopowe mają jednakową grubość (od 0,02 mm do 0,03 mm), to różnice wysokości barw interferencyjnych są spowodowane tylko różnicami dwójłomności przekrojów kryształów. Dwójłomność przypadkowego przekroju kryształu, czyli tzw. dwójłomność cząstkowa, a tym samym wysokość jego barwy interferencyjnej zależą od:

- dwójłomności minerału,
- położenia płaszczyzny przekroju kryształu w stosunku do bryły optycznej kryształu, np. indykatrixy.

Wartość dwójłomności minerałów (Δ) podają podręczniki mineralogiczne (A. BOLEWSKI, 1982; A. BOLEWSKI, A. MANECKI, 1983; M. BORKOWSKA, K. SMULIKOWSKI, 1973; P. RAMDOHR, 1978). W kryształach jednoosiowych dwójłomność (Δ) wykazują tylko przekroje główne (równoległe do osi optycznej kryształu), a w kryształach dwuosiowych przekroje prostopadłe do normalnej optycznej. W preparatach mikroskopowych najczęstsze są przekroje przypadkowe minerałów, których dwójłomność cząstkowa (Δ') jest mniejsza od ich dwójłomności.

Biorąc za kryterium dwójłomność, minerały skałotwórcze dzieli się na:

- nadzwyczaj silniedwójłomne, np. kalcyt, dolomit, magnezyt, syderyt, tytanit, których $\Delta > 0,1$,
- bardzo silniedwójłomne, np. cyrkon, talk, kasyteryt, piemontyt, których $0,05 < \Delta < 0,1$,
- silniedwójłomne, np. anhydryt, budyt, muskowit, oliwiny, epidoty, których $0,03 < \Delta < 0,05$,
- umiarkowanie dwójłomne, np. turmaliny, sillimanit, diopsyd, prehnit, których $0,02 < \Delta < 0,03$,
- słabodwójłomne, np. wollastonit, baryt, bronzyt, cyanit (dysten), staurolit, których $0,01 < \Delta < 0,02$,
- dość słabodwójłomne, np. skalenie, zeolity, chalcedon, kwarc, topaz, kaolinit, celestyn, korund, których $0,005 < \Delta < 0,01$,

- bardzo słabodwójłomne, np. nefelin, pennin, apatyt, wezuwian, których $0,001 < \Delta < 0,005$.

Słabodwójłomne i silniedwójłomne grupy minerałów skałotwórczych są mało „wrażliwe” na wpływ wywierany przez zmianę położenia płaszczyzny przekroju minerału względem jego indyktrysy i wynikający stąd wpływ na wysokość barwy interferencyjnej przekroju. Dużo bardziej „czułe” są minerały umiarkowanie dwójłomne, w których niewielka zmiana położenia płaszczyzny przekroju kryształu względem bryły optycznej kryształu (indyktrysy) powoduje istotną zmianę wysokości barwy interferencyjnej. Dlatego też barw interferencyjnych nie można używać do bezpośredniej identyfikacji minerałów. Jednak umiejętność oceny ich wysokości, powiązana z ustaleniem położenia płaszczyzny przekroju kryształu względem jego bryły optycznej, daje możliwość określenia dwójłomności badanego minerału. Uzyskana z użyciem światła białego barwa interferencyjna jest barwą złożoną, powstałą przez wygaszenie pewnych długości fal elektromagnetycznych z widma światła białego i wzmocnienie innych długości fal. Analiza widmowa barwy interferencyjnej wykazuje obecność w jej składzie wszystkich długości fal elektromagnetycznych widma światła białego, z wyjątkiem długości wygaszonych przez interferencję. Barwy interferencyjne zatem są barwami dopełniającymi do wygaszonych przez interferencję. Barwy interferencyjne przekrojów kryształów umieszczonych między równoległymi nikolami są barwami dopełniającymi w stosunku do barw interferencyjnych powstających przy skrzyżowanych nikolach, ponieważ barwy wygaszone skrzyżowanymi nikolami są wzmacniane przez nikole równoległe.

Przekroje kryształów izotropowych nie wykazują barw interferencyjnych z powodu braku w nich podwójnego załamania światła. Takie same właściwości mają przekroje prostopadłe do osi optycznej kryształów jednoosiowych.

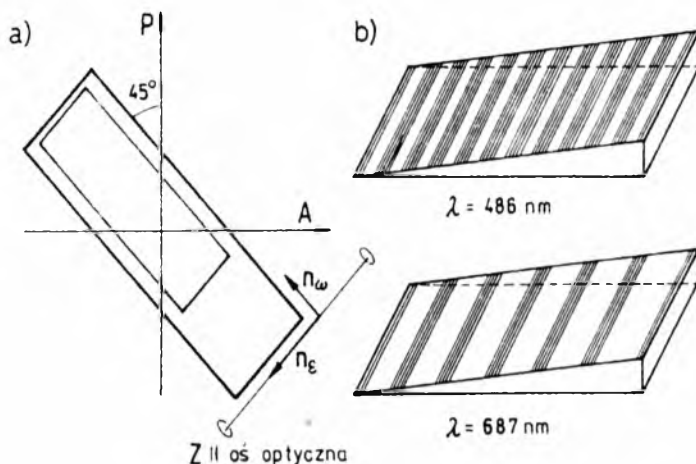
Kompletny zestaw barw interferencyjnych, odpowiadający rosnącej różnicy dróg, można uzyskać:

- dobierając przekroje kryształów tej samej grubości, różniące się dwójłomnością,
- stosując zorientowany optycznie monokryształ o zmieniającej się stopniowo grubości.

Drugi sposób jest technicznie łatwiejszy i bardziej praktyczny. W tym celu korzysta się z monokryształu kwarcu przyciętego w formę klinu o nachyleniu wzajemnym ścian $0,5^\circ$ (rys. 137). Klin jest wycięty z monokryształu tak, że oś optyczna kwarcu, który jest minerałem jednoosiowym optycznie dodatnim, jest ułożona poprzecznie do wydłużenia, a kierunek optyczny n_o ($n_o < n_e$) jest zgodny z wydłużeniem klinu. Drgania promieni świetlnych przenikających przez klin

kwarcowy są zatem równoległe do jego dłuższej i krótszej krawędzi, gdy fale świetlne biegną prostopadle do osi optycznej. Dwójłomność dla tego kierunku przechodzenia światła w kwarcu jest największa i wynosi w świetle żółtym ($\lambda = 589 \mu\text{m}$):

$$\Delta = n_e - n_o = 1,5533 - 1,5442 = 0,0091.$$



Rys. 137. Klin kwarcowy
a) w szczeliny mikroskopu dla płytek pomocniczych, b) z interferencją światła monochromatycznego

Klin kwarcowy zalicza się do płytek pomocniczych. Stanowi standardowe wyposażenie mikroskopów polaryzacyjnych. W biegu promieni światła w mikroskopie zostaje wprowadzony przez szczelinę dla płytek pomocniczych. Wsuwając cieńszym końcem klin kwarcowy między skrzyżowane nikole, uzyskuje się stopniowe zwiększenie grubości przekroju, a tym samym zwiększenie różnicy dróg przy stałej jego dwójłomności.

Klin kwarcowy jest wprowadzany w bieg strumienia światła w mikroskopie w położeniu przekątnym w stosunku do płaszczyzny drgań polaryzatora i analizatora. Znaczy to, że kierunki drgań fal świetlnych przenikających przez klin tworzą kąt 45° z kierunkiem płaszczyzny drgań polaryzatora i analizatora. W takim położeniu natężenie barwy interferencyjnej jest największe w myśl wzoru Fresnela:

$$I = I_0 \sin^2 2a \cdot \sin^2 [180 \cdot d (n'_e - n_o) / \lambda],$$

gdzie:

d — grubość przekroju kryształu,

λ — długość fali użytego światła,

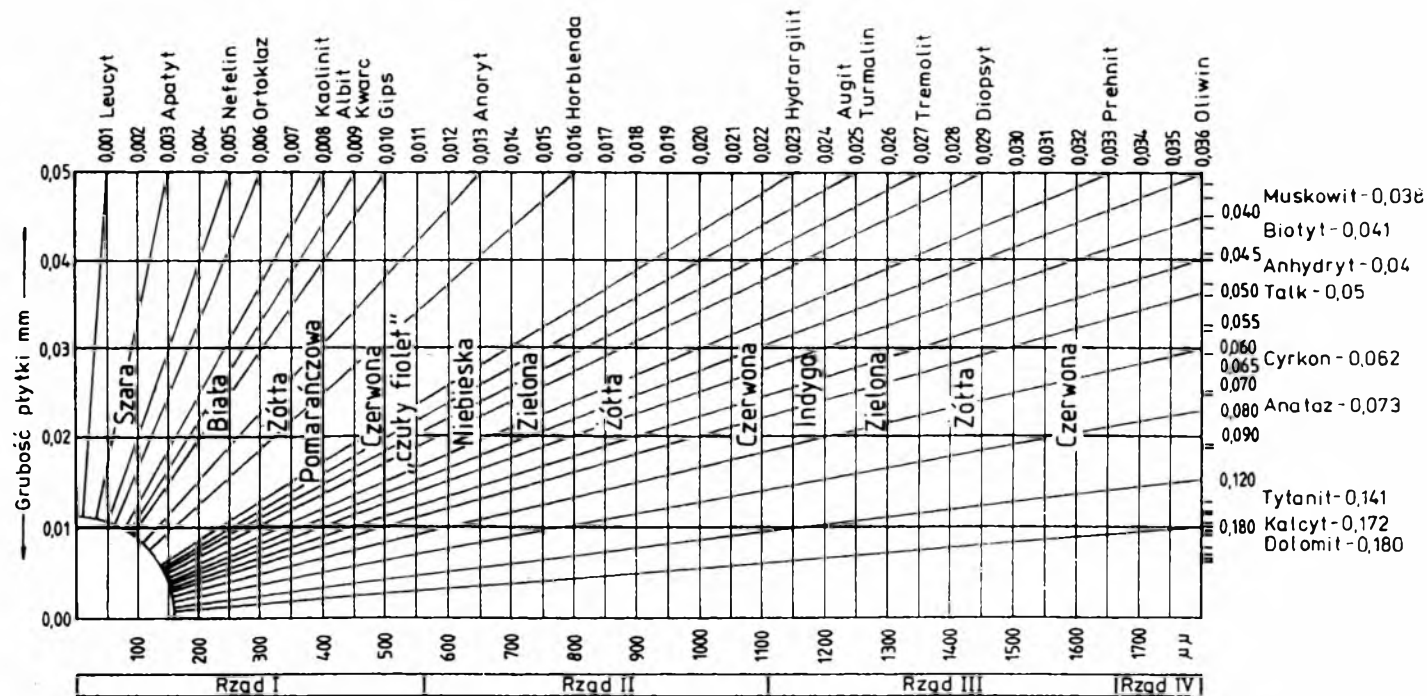
$n'_e - n_o$ — dwójłomność przekroju kryształu,

- α — kąt zawarty między azymutem drgań polaryzatora i azymutem drgań fali świetlnej przenikającej przez przekrój kryształu,
 I_0 — natężenie wiązki światła wychodzącej z polaryzatora,
 I — natężenie barwy interferencyjnej.

W świetle białym, którego najczęściej używa się do badań mikroskopowych, w miarę zagłębiania klina kwarcowego w szczelinie dla płytek pomocniczych widać charakterystyczną sukcesję barw interferencyjnych, zwaną porządkiem barw interferencyjnych klina kwarcowego w świetle białym przy skrzyżowanych nikolach. Barwy interferencyjne tworzą swoiste cykle, nazywane rzędami barw interferencyjnych (rys. 138).

Pierwszy rząd tworzą barwy powstające na skutek różnicy dróg nie przekraczającej $551\ \mu\text{m}$. Są to barwy: stalowoszara, sina, biała pierwszego rzędu, żółta pierwszego rzędu, pomarańczowa pierwszego rzędu i czerwona pierwszego rzędu. Pierwszy i drugi rząd barw interferencyjnych rozgranicza tzw. czuły fiolet ($T = 575\ \mu\text{m}$), nazywany tak dlatego, że nieznaczne zmniejszenie różnicy dróg (około $24\ \mu\text{m}$) powoduje powstanie barwy czerwonej pierwszego rzędu, a niewielkie zwiększenie różnicy dróg (około $14\ \mu\text{m}$) wywołuje już barwę indygową drugiego rzędu. Drugi rząd barw interferencyjnych zamyka różnica dróg $1100\ \mu\text{m}$. Do drugiego rzędu barw interferencyjnych należą (poczynając od najniższej): niebieska, zielona, żółta, czerwona. W porównaniu z pierwszym rzędem charakterystyczne jest pojawienie się barwy niebieskiej i zielonej, brak natomiast barwy szarej i białej. W trzecim rzędzie barw interferencyjnych grupują się barwy powstające przy różnicy dróg $1101\text{—}1622\ \mu\text{m}$. Zestaw barw interferencyjnych trzeciego rzędu nie różni się od zestawu drugiego rzędu, choć barwy te są już wyraźnie mniej nasycone, bardziej wypłowiałe i bledsze. W kolejnych rzędach zjawisko to potęguje się, a barwy interferencyjne coraz mniej różnią się między sobą, przekształcając się i upodabniając stopniowo do tzw. barwy białej wysokich rzędów, charakterystycznej dla minerałów nadzwyczaj silnie dwójłomnych. Powodem tworzenia się barwy białej wysokich rzędów jest tak duża różnica dróg, że spełnia ona warunek interferencji wzmacniającej dla wielu długości fal elektromagnetycznych z widma widzialnego. Ponieważ zachodzi wzmocnienie i wygaszenie różnych długości fal, synteza niewygaszonych części widma widzialnego daje barwę zbliżoną do białej, czyli tzw. białą wysokich rzędów.

Barwy interferencyjne uzyskiwane klinem kwarcowym ze światła białego są zgodne z teoretycznym schematem kolejności barw interferencyjnych. Podobną zgodność wykazuje większość minerałów skałotwórczych. Znaczące odchylenie od porządku przewidzianego teoretycznym schematem barw interferencyjnych mają minerały barwne oraz niektóre minerały bezbarwne o dużej dyspersji dwój-



Rys. 138. Porządek barw interferencyjnych klina kwarcowego (światło białe), czyli diagram Michela-Lévy'ego

łomności lub kąta osi optycznych. Określa się je mianem minerałów o anormalnych barwach interferencyjnych. Mogą to być barwy:

- subnormalne, gdy różnica współczynników refrakcji światła niebieskiego lub fioletowego jest mniejsza od analogicznej różnicy światła pomarańczowego lub czerwonego, czyli:

$$\Delta_v < \Delta_\rho,$$

gdzie:

Δ_v — dwójłomność przekroju w świetle niebieskim lub fioletowym,
 Δ_ρ — dwójłomność przekroju w świetle pomarańczowym lub czerwonym,

- supernormalne (hipernormalne), gdy różnica współczynników refrakcji światła niebieskiego lub fioletowego jest większa od analogicznej różnicy światła pomarańczowego lub czerwonego, czyli:

$$\Delta_v > \Delta_\rho,$$

gdzie:

Δ_v — dwójłomność przekroju w świetle niebieskim lub fioletowym,
 Δ_ρ — dwójłomność przekroju w świetle pomarańczowym lub czerwonym.

Barwy supernormalne są w stosunku do barw interferencyjnych normalnego porządku wyraźnie jaskrawsze, natomiast barwy subnormalne — bardziej spłowiałe, bez odpowiednika w normalnym porządku barw interferencyjnych klina kwarcowego. Z minerałów skałotwórczych supernormalne barwy interferencyjne mają niektóre minerały grupy epidotu, a subnormalne — niektóre chloryty, wezuwian, prehnit, zoizyt.

22.3.5. Dwójłomność przekroju kryształu

Wartość różnicy współczynników refrakcji przekroju kryształu jest bardzo ważną cechą identyfikacyjną, którą można określić w dwojaki sposób:

Dokładny, przez pomiar kompensatorem, np. kompensatorem Bereka. Pomiar polega na kompensacji różnicy dróg mierzonego przekroju zorientowanym przekrojem innego minerału, np. kalcytu, fluorku magnezu, kwarcu. Współcześnie najchętniej wykorzystuje się kompensator Bereka, ponieważ w czasie pomiaru pozwala obserwować badany przekrój, który nie musi być duży i zmierzyć różnice dróg bardzo dokładnie, zwłaszcza gdy jest on wyposażony w płytkę

z fluorku magnezu (układ tetragonalny) zamiast płytki kalcytowej (kalcyt ma wyższą dyspersję dwójłomności niż fluorek magnezu). Wystarczająco dokładnego pomiaru różnicy dróg dostarcza klin kwarcowy Wrighta z wygrawerowaną na oprawce skalą, umożliwiającą odczytanie różnicy dróg z dokładnością $\pm 5 \mu\text{m}$.

Orientacyjny (przybliżony), oceniający wizualnie, z wykorzystaniem płytki pomocniczej (np. klina kwarcowego, czyli kompensatora kwarcowego) i diagramu Michaela-Lévy'ego (rys. 138).

W badaniach mikroskopowych często zachodzi potrzeba przybliżonej oceny dwójłomności kryształu. W tym celu używa się płytki pomocniczej służącej do kompensacji barwy interferencyjnej badanego przekroju, za której pomocą można ocenić dwójłomność ilościowo, posługując się diagramem Michela-Lévy'ego (rys. 138).

Chcąc skompensować różnicę dróg dla danego przekroju mikroskopowego kryształu, należy:

- włączyć analizator,
- przekrój kryształu obrotem stolika mikroskopu wokół osi optycznej mikroskopu doprowadzić do całkowitego wygaszenia,
- dokonać rotacji przekrojem kryształu w lewo lub w prawo o 45° ,
- wsunąć w szczelinę dla płytek pomocniczych klin kwarcowy do głębokości zapewniającej kompensację barwy interferencyjnej badanego przekroju; podwyższenie się barwy interferencyjnej przekroju w czasie zagłębiania klina kwarcowego oznacza konieczność dokonania rotacji przekrojem kryształu o 90° ; w tym położeniu nastąpi już z pewnością pożądane obniżenie się barwy interferencyjnej przekroju prowadzące do kompensacji; po przekroczeniu położenia kompensacji, w miarę dalszego zagłębiania klina kwarcowego, następuje stopniowy wzrost barwy interferencyjnej przekroju (skompensowanie standardowym klinem kwarcowym przekrojów silnie dwójłomnych jest niemożliwe; podobnie trudne jest skompensowanie barwy interferencyjnej minerałów silnie pleochroicznych z uwagi na jej zdefektowanie silną anizotropią absorpcji).

Wysokość barwy kompensującej barwę interferencyjną przekroju ustala się:

- przez usunięcie preparatu mikroskopowego ze stolika mikroskopu i określenie w wysuwanym klinie kwarcowym wysokości barwy kompensującej,
- przez cofnięcie klina kwarcowego przy preparacie mikroskopowym nie usuniętym ze stolika mikroskopowego i jednocześnie określenie wysokości barwy kompensującej (konieczne jest większe doświadczenie w mikroskopowaniu).

228 Znając wysokość kompensującej barwy interferencyjnej, można za pomocą diagramu Lévy'ego, opierającego się na związku

między różnicą dróg (T), grubości preparatu mikroskopowego ($d = 0,02 - 0,03$ mm) i dwójłomnością (Δ):

$$T = d\Delta$$

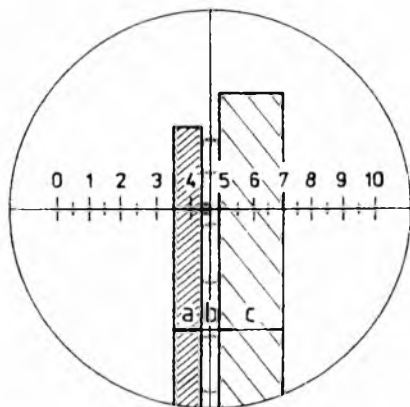
określić dwójłomność, gdyż barwa, która skompensowała przekrój, odzwierciedla wytworzoną przez ten przekrój różnicę dróg (rys. 138).

Określona w ten sposób dwójłomność jest orientacyjna, bardziej jakościowa niż ilościowa, lecz we wstępnej identyfikacji mikroskopowej często wystarczająca, zwłaszcza dla standardowej identyfikacji minerałów skałotwórczych. Istotną zaletą tego sposobu oceny dwójłomności przekroju minerału jest mała pracochłonność, łatwość jej wykonania oraz możliwość przeprowadzenia za pomocą mikroskopów petrograficznych nawet bardzo skromnie wyposażonych.

Diagram Michela-Lévy'ego (rys. 138) bywa przydatny także do oceny grubości i defektów grubości przekrojów kryształów w preparatach mikroskopowych lub do oceny grubości całego preparatu mikroskopowego. W ten sposób postępują szlifierze przygotowujący cienkie płytki ze skał i minerałów. Muszą się w nich znajdować przekroje kryształów o znanej dwójłomności, której odpowiada określona, łatwa do identyfikacji barwa interferencyjna. Funkcję tę spełnia zwykle kwarc (w przekrojach równoległych do osi optycznej), dość pospolity składnik wielu skał skorupy ziemskiej. Jeśli grubość preparatu mikroskopowego jest standardowa (0,02—0,03 mm), to przekroje kwarcu o najwyższej dwójłomności nie mogą mieć barwy interferencyjnej wyższej od białej pierwszego rzędu, ponieważ ich dwójłomność nie może być większa od 0,0091. Różnica dróg wynosi wówczas około 260 μ m, co odpowiada barwie interferencyjnej białej pierwszego rzędu. Przy niewielkim przekroczeniu standardowej grubości preparatu przekroje kwarcu o najwyższej dwójłomności stają się słomkowe i bladożółtawe. Dalsze przekroczenie grubości preparatu powoduje wytworzenie się barwy żółtej, pomarańczowej lub czerwonej pierwszego rzędu, ewentualnie — przy dalszym wzroście grubości przekroju — barw z drugiego i wyższych rzędów barw interferencyjnych. Zależność między grubością preparatu mikroskopowego i wysokością barwy interferencyjnej jest wykorzystywana pospolicie, jak to wspomniano powyżej, podczas wykonywania preparatów ze skał i minerałów do badań mikroskopowych. Prowadzona w trakcie szlifowania systematyczna kontrola wysokości barwy interferencyjnej ścienianego minerału czy skały pozwala osiągnąć pożądaną grubość preparatu mikroskopowego. Jeśli dysponuje się przekrojem kryształu o znanej dwójłomności, której odpowiada łatwo w identyfikacji barwa interferencyjna (najlepiej z pierwszego

lub drugiego rzędu barw interferencyjnych), to z diagramu Michela-Lévy'ego można łatwo odczytać przybliżoną grubość preparatu.

Innym sposobem mierzenia grubości preparatu mikroskopowego jest bezpośredni pomiar okularnym mikrometrycznym, wykonany na ustawionej bokiem płytce cienkiej umocowanej plasteliną (rys. 139) lub na innym obiekcie dającym się umieścić na stoliku mikroskopu, np. kaboszonie, czy kamieniu z szlifem fasetkowym.



Rys. 139. Bezpośredni pomiar grubości preparatu mikroskopowego okularnym mikrometrycznym

a — szkiełko nakrywkowe, b — skrawek skały, c — szkiełko podstawowe

Jeszcze inny sposób pomiaru grubości płytki krystalicznej za pomocą mikroskopu zaproponował M.F. de Chaulnes. Wykorzystując wzór M.F. de Chaulnesa (patrz rozdz. 22.3.1.5), należy wybrać przekrój o znanej wartości współczynnika refrakcji, np. kryształu kwarcu. Używając obiektywu krótkoogniskowego, nastawiamy na ostre widzenie raz dolną, raz górną powierzchnię obranego przekroju. Z różnicy położenia odczytanej na śrubie mikrometrycznej, wycechowanej podziałką 0,002 mm, określamy wartość pozornej grubości płytki krystalicznej (h). Ten sposób pomiaru grubości płytki krystalicznej jest godny polecenia tylko dla elementów o znacznej grubości, np. dla celów gemmologicznych. W praktyce mineralogiczno-petrograficznej nie stosuje się go ze względu na niezadowalającą precyzję osiągniętego rezultatu pomiaru.

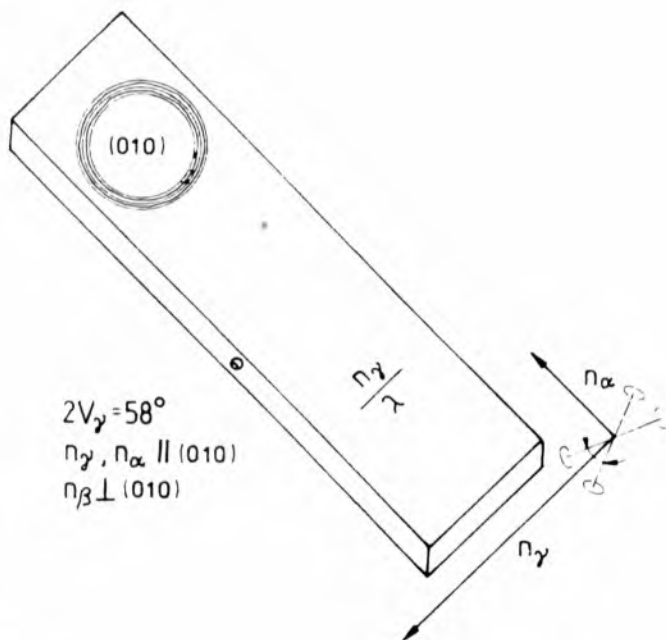
Najdokładniejszą metodą określenia grubości płytki krystalicznej (d) jest pomiar różnicy dróg (T) wytwarzanej przez określony przekrój i odniesienie jej do dwójłomności (Δ) tego przekroju, np. kompensatorem. Grubość płytki krystalicznej obliczamy w myśl zależności:

$$d = T/\Delta.$$

22.3.6. Kompensatory i ich wykorzystanie

Płytki wycięte z pewnych minerałów anizotropowych, dające określone, często bardzo czułe barwy interferencyjne, znajdują się w standardowym wyposażeniu mikroskopu petrograficznego. Wykonuje się je zwykle z monokryształów gipsu („gipsówka”, czyli „falówka”), jasnej miki („mikówka”, czyli „ćwierćfalówka”) i kwarcu (klin kwarcowy) lub z wielu monokrystalicznych warstw tego samego minerału (klin Fedorowa, czyli klin mikowy). Płytki takie określa się zwykle mianem kompensatorów (płytek pomocniczych).

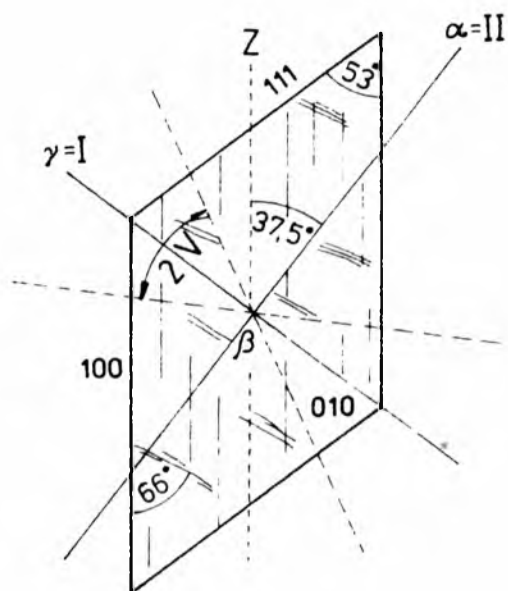
Gipsówkę (kompensator λ) wycina się z kryształu gipsu równolegle do płaszczyzn łupliwości (010) i umieszcza w metalowej oprawce w taki sposób, że dłuższej krawędzi oprawki odpowiada kierunek wektora optycznego n_α , a krótszej — kierunek wektora optycznego n_γ . Na oprawce gipsówki zaznacza się położenie wektora optycznego n_γ (rys. 140).



Rys. 140. Gipsówka

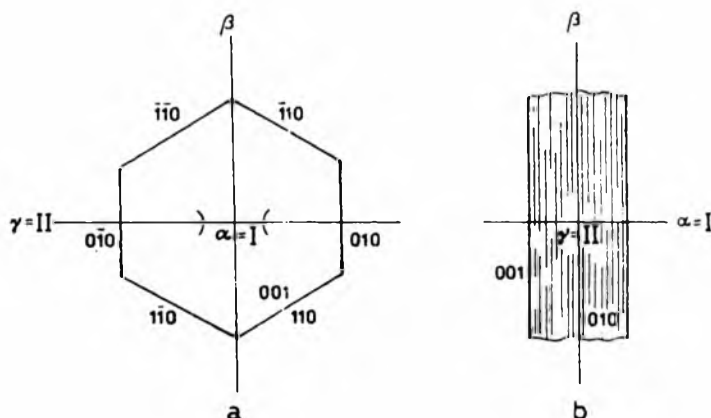
Gips jest minerałem optycznie dwuosiowym, dodatnim, niepleochroicznym, z płaszczyzną osi optycznych równoległą do płaszczyzny (010), krystalizującym w układzie jednoskośnym ($Y = n_\beta$). Fale przenikające przez gipsówkę zgodnie z osią optyczną mikroskopu, czyli prostopadle do płaszczyzny (010), mają współczynniki refrakcji $n_\alpha = 1,5207$ i $n_\beta = 1,5305$, co wywołuje dwójłomność 0,0098 (rys. 141).

Grubość gipsówki (0,056 mm) jest tak dobrana, żeby między skrzyżowanymi nikolami dawała barwę interferencyjną czerwoną pierwszego rzędu, odpowiadającą różnicy dróg 551 μm . W użyciu są także gipsówki o nieco większej grubości, dające między skrzyżowanymi nikolami barwę interferencyjną fioletową, zwaną czułym fioletem, odpowiadającą różnicy dróg wynoszącej 575 μm .



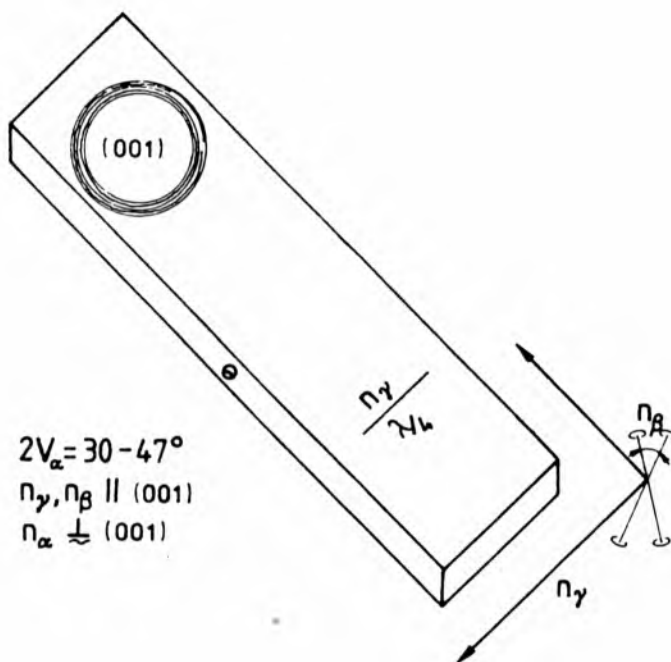
Rys. 141. Orientacja optyczna gipsu

Mikówkę (kompensator $\frac{1}{4}\lambda$) wykonuje się z muskowitu przeciętego równolegle do płaszczyzny najlepszej łupliwości (tzw. łupliwości blaszkowej), czyli równolegle do płaszczyzny (001). Jednoskośny muskowit jest optycznie ujemny, dwuosiowy, a wektor optyczny n_a jest w przybliżeniu prostopadły do płaszczyzny łupliwości blaszkowej (rys. 142).



Rys. 142. Orientacja optyczna muskowitu

Fale świetlne przenikając przez mikówkę, mają współczynniki refrakcji równe n_β i n_γ , co jest zaznaczone na metalowej oprawce (rys. 143). Grubość mikówki dobiera się tak, że wytwarza różnicę dróg 140 μm , odpowiadającą 1/4 długości fali światła żółtego. Z tego powodu mikówka bywa nazywana ćwierćfalówką. Wobec takiej różnicy dróg powstaje szara barwa interferencyjna pierwszego rzędu.



Rys. 143. Mikówka

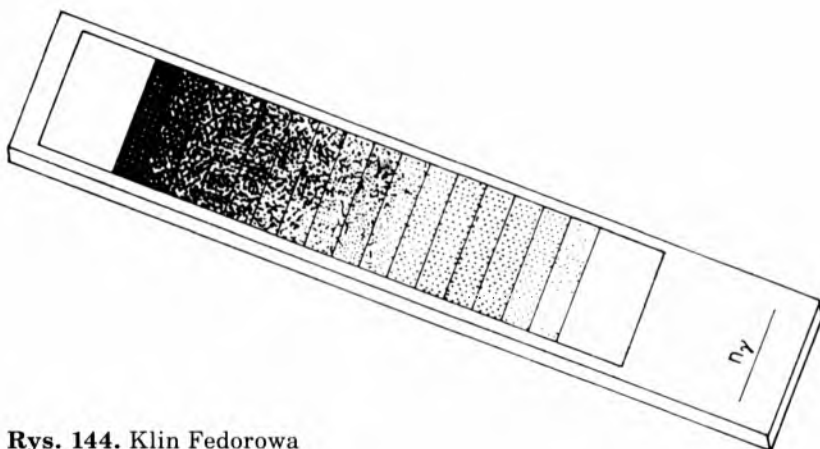
Klin Fedorowa, rzadko już dziś spotykany w wyposażeniu mikroskopów petrograficznych, spełnia funkcję podobną do klinu kwarcowego (patrz rozdz. 22.3.4). Jest to płytką pomocniczą złożoną z kilkunastu nałożonych na siebie, cofniętych schodkowo warstw muskowitu, z których każda daje różnicę dróg równą ćwierćfalówce. Dolna, najdłuższa warstwa muskowitu, jest nakryta piętnastoma warstwami, każdą o dwa milimetry krótszą (rys. 144). Wsuwając zatem klin Fedorowa (klin mikowy) w szczelinę dla płytek pomocniczych mikroskopu, przy skrzyżowanych nikolach, otrzymuje się kolejno coraz to wyższe barwy interferencyjne odpowiadające różnicom dróg wynoszącym całkowitą wielokrotność 1/4 długości fali światła żółtego.

Płytki pomocnicze są przydatne do:

- odróżniania przekrojów minerałów anizotropowych o bardzo niskich barwach interferencyjnych, np. ciemnoszarych i szarych, od przekrojów minerałów izotropowych lub anizotropowych jednoosiowych optycznie przeciętych płaszczyzną preparatu prosto-

padle do osi optycznej, tj. przekrojów izotropowych kryształów jednoosiowych i dwuosiowych,

- wykrywania w preparacie mikroskopowym drobnych przekrojów minerałów anizotropowych silnie dwójłomnych o bardzo wysokich barwach interferencyjnych, np. białej wysokich rzędów,
- ustalania pozycji wygaszenia światła przekroju przy dokładnym pomiarze kąta wygaszania światła,
- określania charakteru optycznego kryształów jednoosiowych i dwuosiowych,
- oznaczania kierunku drgań fali szybszej i wolniejszej w dowolnym przekroju minerału anizotropowego,
- określania charakteru optycznego głównego pasa przekrojów minerałów o pokroju wydłużonym, np. słupkowym, pręcikowym, igiełkowym, włóknistym.



Rys. 144. Klin Fedorowa

Przekroje kryształów o bardzo niskich barwach interferencyjnych odróżnia się od przekrojów kryształów regularnych, przekrojów izotropowych kryształów jednoosiowych i przekrojów izotropowych kryształów dwuosiowych za pomocą gipsówki lub klina kwarcowego. Wprowadzenie płytki pomocniczej w bieg strumienia światła w mikroskopie powoduje dodanie lub odjęcie od różnicy dróg wytwarzanej przez przekrój kryształu różnicy dróg wytwarzanej przez płytkę pomocniczą. Są to przekroje o bardzo niskich barwach interferencyjnych, dlatego pożądaną reakcją optyczną jest podwyższenie barwy interferencyjnej po wprowadzeniu płytki pomocniczej w bieg strumienia światła. Takiej reakcji optycznej można oczekiwać tylko wówczas, gdy wektor optyczny badanego przekroju, równoległy do wektora n_a gipsówki lub wektora n_a klina kwarcowego, jest mniejszym współczynnikiem refrakcji.

Chcąc skutecznie dokonać odróżnienia, należy:

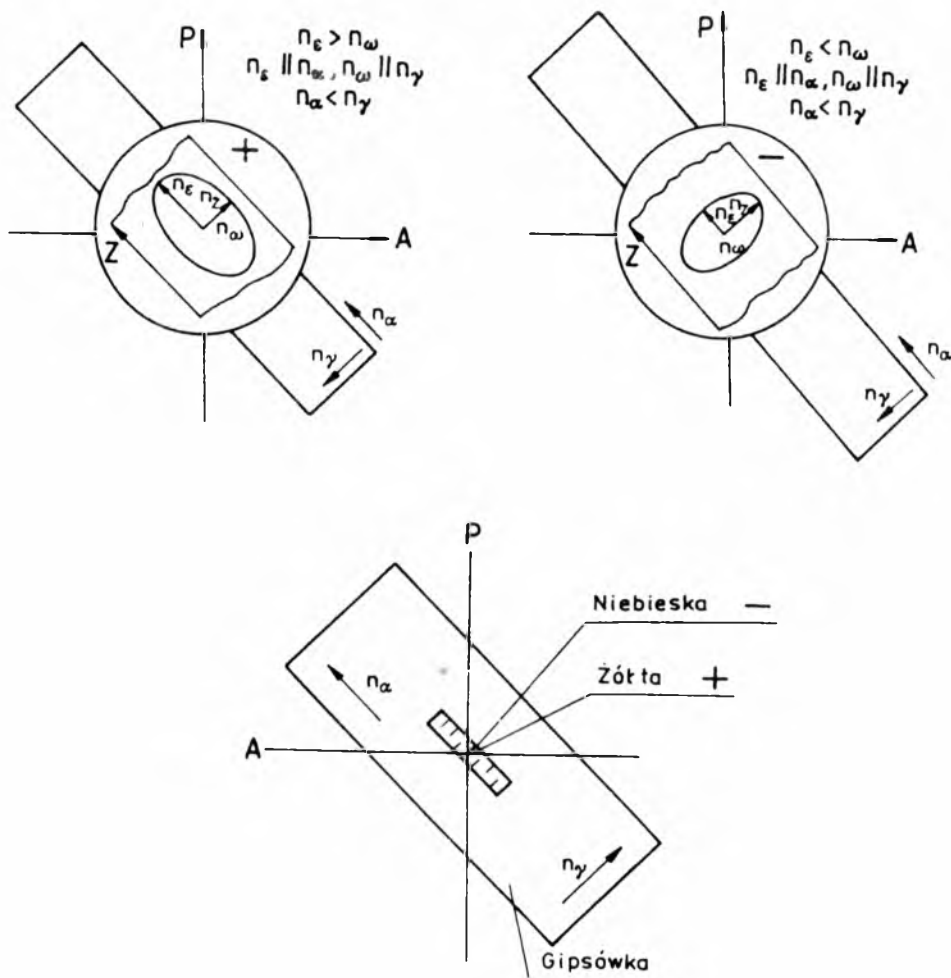
- włączyć analizator,

- obrócić przekrój kryształu o 45° od pozycji wygaszenia światła,
- wprowadzić płytkę pomocniczą, obserwując jednocześnie reakcję optyczną; jeśli nie nastąpi podwyższenie barwy interferencyjnej przekroju, to przekrój kryształu należy obrócić o 90° i ponownie wprowadzić płytkę pomocniczą; występujący brak podwyższenia barwy interferencyjnej badanego przekroju oznacza przekrój izotropowy; widoczna jest tylko barwa interferencyjna płytki pomocniczej.

Różnica dróg wytwarzana przez płytki pomocnicze nie powoduje zauważalnej zmiany barw interferencyjnych kryształów silniedwójłomnych, np. węglanów, tytanitu, gdyż jest zbyt mała, by spowodować wyraźniejsze zmiany jakościowe. Wykorzystuje się ją do wykrywania w preparacie mikroskopowym drobnych przekrojów kryształów silniedwójłomnych, które mogą umknąć uwagi na tle innych drobnych przekrojów mineralnych. Wprowadzenie w bieg strumienia światła gipsówki powoduje wyraźną zmianę jakościową barw interferencyjnych przekrojów o umiarkowanej i niskiej dwójłomności. Barwy interferencyjnej nie zmieniają tylko przekroje minerałów silniedwójłomnych. Ich barwa interferencyjna (tzw. biała wysokich rzędów) dobrze kontrastuje z niżejdwójłomnymi przekrojami, ułatwiając ich zauważenie.

Płytki pomocnicze stosuje się ponadto do uściślenia pomiaru kąta wygaszenia światła. Jeśli kierunki drgań fal świetlnych przechodzących przez przekrój kryształu nie pokrywają się ściśle z kierunkiem drgań fal emitowanych przez polaryzator (a więc nie jest to pozycja całkowitego wygaszenia), to barwa interferencyjna przekroju kryształu jest nieznacznie podwyższona lub obniżona po wprowadzeniu w bieg światła gipsówki. Barwę interferencyjną płytki pomocniczej widać tylko w pozycji całkowitego wygaszenia przekroju badanego kryształu. Oko człowieka jest bardziej wrażliwe na zmianę, nawet niewielką, odcienia barwy niż jej natężenia, dlatego zastosowanie płytki pomocniczej zwiększa dokładność odczytu położenia pozycji całkowitego wygaszenia światła przez przekrój, a tym samym precyzję pomiaru kąta wygaszenia światła. Średnia wyciągnięta z kilku lub kilkunastu pomiarów kąta wygaszenia przekrojów kryształu zwiększa jeszcze bardziej dokładność pomiaru.

Jeśli w preparacie mikroskopowym można wyszukać przekrój główny minerału jednoosiowego, to z zastosowaniem płytki pomocniczej (najlepiej gipsówki) da się ustalić znak optyczny tego minerału (rys. 145). Przekroje główne wyróżniają się najwyższą dwójłomnością, manifestując się najwyższymi barwami interferencyjnymi. Dodatkowych informacji o orientacji przekroju może dostarczyć automorficzny pokrój kryształu oraz ilość i położenie systemów śladów płaszczyzn łupliwości, zrostów bliźniaczych czy orientacja kierunków maksymalnej i minimalnej absorpcji światła w kryształach (barw pleochroicznych).



Rys. 145. Określenie znaku optycznego kryształu jednoosiowego optycznie w przekroju głównym za pomocą kompensatora (gipsówki)
kryształ dodatni — obniżenie barwy interferencyjnej, kryształ ujemny — podwyższenie barwy interferencyjnej

Wysokość barwy interferencyjnej przekroju kryształu jest wprost proporcjonalna do jego dwójłomności i grubości. Przekroje cieńsze mają niższe barwy interferencyjne niż przekroje grubsze o takiej samej orientacji optycznej. Identyczny efekt można osiągnąć, nakładając na siebie jednakowo zorientowane optycznie przekroje minerałów, tj. $n_a || n_{a1}$ i $n_y || n_{y1}$ lub $n_\omega || n_{\omega1}$ i $n_a || n_{a1}$. Obniżenie sumarycznej barwy interferencyjnej da się uzyskać przez skrzyżowanie równoległych uprzednio przekrojów minerałów, tj. $n_a \perp n_{a1}$ i $n_y \perp n_{y1}$ lub $n_\omega \perp n_{\omega1}$ i $n_a \perp n_{a1}$.

Wprowadziwszy w bieg strumienia światła płytę pomocniczą, dokonujemy zwiększenia grubości przekroju krystalicznego, przez który przenika światło spolaryzowane.

Obserwowana w okularze reakcja optyczna może być dwójaka:

- podwyższenie sumarycznej barwy interferencyjnej, albo
- obniżenie sumarycznej barwy interferencyjnej.

Jeśli minerał optycznie jednoosiowy jest dodatni, to wprowadzenie gipsówki, której dłuższa krawędź pokazuje kierunek wektora optycznego n_a , powoduje obniżenie barwy interferencyjnej przekroju głównego (np. kwarcu), a jeśli jest ujemny, to następuje podwyższenie barwy interferencyjnej przekroju głównego, ponieważ $n_e < n_\omega$ w kryształach jednoosiowych ujemnych, a $n_e > n_\omega$ w kryształach jednoosiowych dodatnich, np. w apatycie. Po wprowadzeniu gipsówki w bieg strumienia światła zachodzi równoległość kierunków wolniejszego i szybszego przechodzenia światła przez przekrój główny kryształu ujemnego względem analogicznych kierunków płytki pomocniczej. W kryształach dodatnich analogiczne kierunki przekrojów kryształu i gipsówki są wzajemnie prostopadłe (rys. 146).

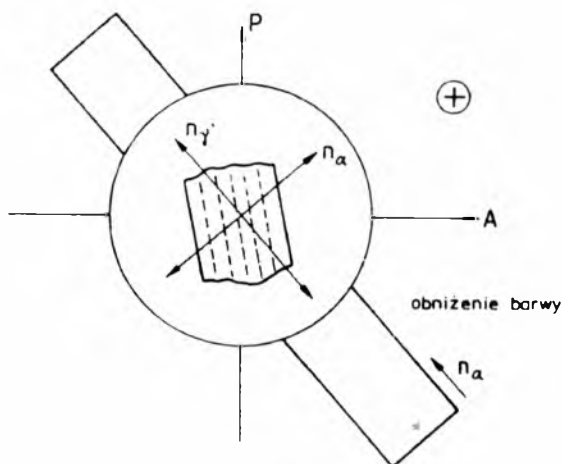
Chcąc określić charakter optyczny kryształu jednoosiowego, należy:

- znaleźć w preparacie mikroskopowym przekrój główny minerału jednoosiowego,
- włączyć analizator,
- wygasić przekrój kryształu obrotem stolika mikroskopu wokół osi optycznej mikroskopu,
- zrotować przekrój kryształu o 45° względem pozycji wygaszenia, doprowadzając do zgodności kierunek szczeliny dla płytek pomocniczych i kierunek osi optycznej równoznaczny kierunkowi osi krystalograficznej Z zawartej w przekroju i znaczonej słupowym wydłużeniem przekrojów, śladami ścian słupowych kryształu lub śladami płaszczyzn łupliwości, czy też kierunkiem minimalnej absorpcji światła,
- wprowadzić gipsówkę, obserwując barwę interferencyjną przekroju; jej obniżenie oznacza znak optyczny dodatni, a jej podwyższenie — znak optyczny ujemny.

W celu określenia położenia kierunków drgań fali szybszej i wolniejszej w przekroju kryształu, czyli w celu ustalenia położenia wektorów optycznych n'_a i n'_y w przekrojach kryształów dwuosiowych i wektorów optycznych n'_e i n'_ω w przekrojach kryształów jednoosiowych, należy:

- włączyć analizator,
- zrotować przekrój kryształu o 45° w stosunku do pozycji całkowitego wygaszenia światła,
- wprowadzić gipsówkę w szczelinę dla płytek pomocniczych,
- ustalić, czy wektor optyczny badanego przekroju kryształu równoległy do wektora optycznego n_a gipsówki (dłuższej krawędzi gipsówki) jest:

- wektorem odpowiadającym mniejszemu współczynnikowi refrakcji w przekroju kryształu, co objawia się podwyższeniem barwy interferencyjnej,
- wektorem odpowiadającym większemu współczynnikowi refrakcji w przekroju kryształu, co objawia się obniżeniem barwy interferencyjnej przekroju.



Rys. 146. Oznaczenie położenia kierunku drgań fali szybszej i wolniejszej w wydłużonym przekroju kryształu

Gdy przekrój kryształu jest wyraźnie wydłużony, wówczas można określić charakter optyczny głównego pasa (rys. 146), czyli zbadać zgodność kierunku wydłużenia kryształu z kierunkiem drgań wektora optycznego n_a lub n_{γ} gipsówki. Wydłużenie jest ujemne wtedy, kiedy zgadza się z kierunkiem wektora optycznego n_a lub $n_{\gamma'}$, a dodatnie jest wtedy, kiedy pokrywa się z wektorem n_{γ} lub $n_{\gamma''}$. Kryształy wydłużone zgodnie z położeniem wektora optycznego n_{β} mają dodatnio-ujemny charakter głównego pasa (np. epidoty).

22.4. Badania konoskopowe

W celu odróżnienia kryształów jednoosiowych od kryształów dwuosiowych, dodatnich od ujemnych oraz dokonania oceny wielkości kąta między osiami optycznymi, skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła, dyspersji, a także ustalenia położenia płaszczyzny przekroju kryształu względem jego głównych kierunków optycznych, używa się światła spolaryzowanego zbieżnego (konoskopu).

Standardowo wyposażone mikroskopy polaryzacyjne mają możliwość wytworzenia wiązki światła spolaryzowanego zbieżnego. Służy do tego bądź odpowiednio przystosowany kondensor, bądź dodatkowa, silnie skupiająca soczewka, zwana pospolicie soczewką Lasaulx, oraz występująca powyżej analizatora soczewka służąca do powiększania obrazu konoskopowego, zwana soczewką Bertranda—Amiciego.

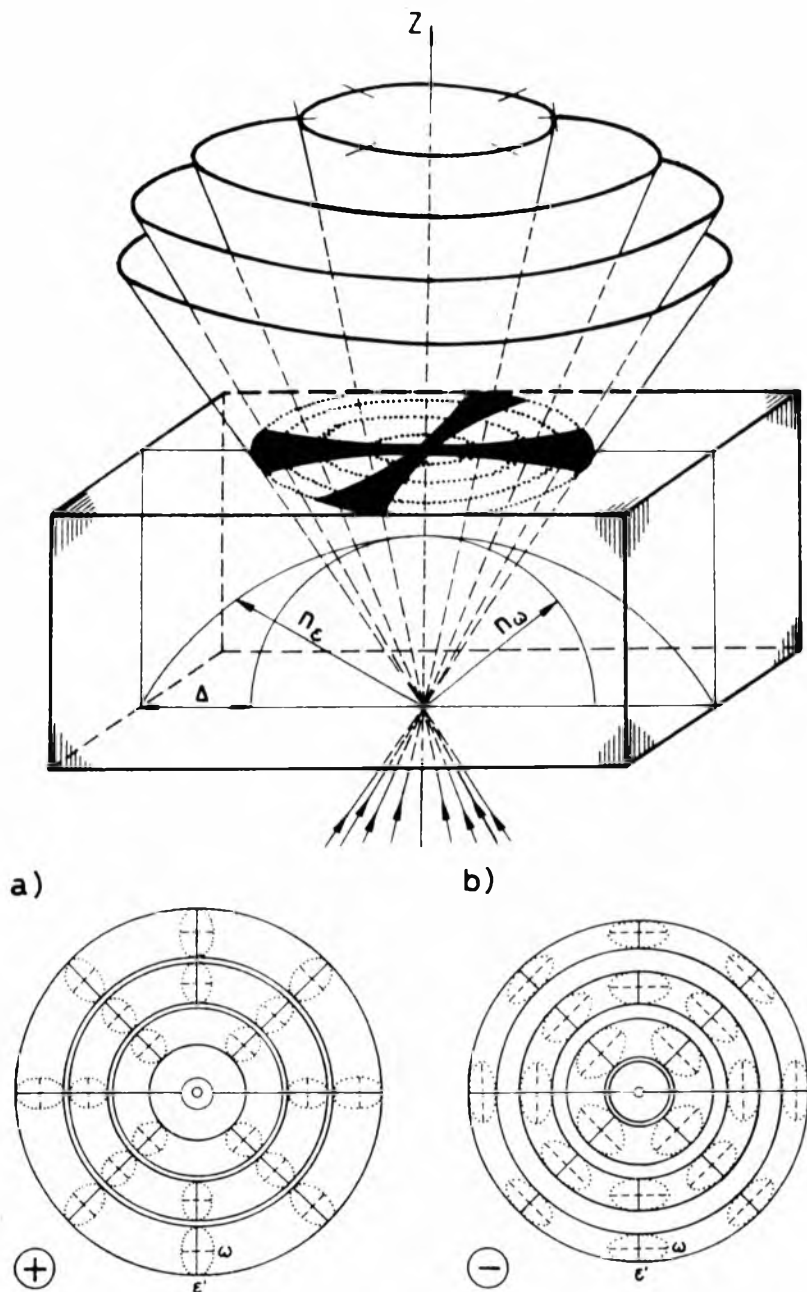
Aby przeprowadzić badanie konoskopowe, należy wykonać następujące czynności:

- sprawdzić scentrowanie mikroskopu,
- wytypować przekrój kryształu (im jest większy, tym jest wygodniejszy w badaniu),
- dobrać taki obiektyw, by przekrój kryształu wypełniał całe pole widzenia (zwykle są to obiektywy krótkoogniskowe; jedynie dla skał grubokrystalicznych mogą być przydatne obiektywy średnioogniskowe; obiektyw krótkoogniskowy pozwala obserwować obraz wytworzony przez najbardziej odchyloną od kierunku osi optycznej mikroskopu część wiązki światła zbieżnego, gdyż jego apertura jest największa),
- wyostrzyć obraz badanego przekroju kryształu,
- włączyć kondensor do wytwarzania wiązki światła zbieżnego, np. włączyć soczewkę Lasaulx,
- włączyć analizator,
- zwiększyć natężenie wiązki światła emitowanego przez źródło światła,
- włączyć soczewkę Bertranda—Amiciego,
- wyostrzyć uzyskany obraz konoskopowy dźwignią soczewki Bertranda—Amiciego.

Każdy z promieni światła zbieżnego padając ukośnie na preparat mikroskopowy, ulega podwójnemu załamaniu i polaryzacji, przy czym powstałe składowe uzyskują określoną różnicę dróg ujawnianą przez analizator wskutek interferencji. Ponieważ fale świetlne przechodzą przez preparat mikroskopowy pod różnymi kątami, w świetle zbieżnym uzyskuje się obraz interferencyjny składający się z:

- izogir, czyli ciemnych pasów lub krzywych będących miejscem geometrycznym punktów odpowiadających promieniom mającym kierunki drgań zgodne z przekrojami głównymi skrzyżowanych nikoli,
- krzywych izochromatycznych, czyli jednobarwnych pasów lub krzywych będących miejscem geometrycznym punktów odpowiadających promieniom przenikającym przez badany przekrój i wykazujących jednakową różnicę dróg.

W rezultacie ukazuje się w okularze obraz interferencyjny uzyskany za pomocą wiązki światła zbieżnego (rys. 147), natomiast nie widać samego przekroju kryształu, który go wytworzył.



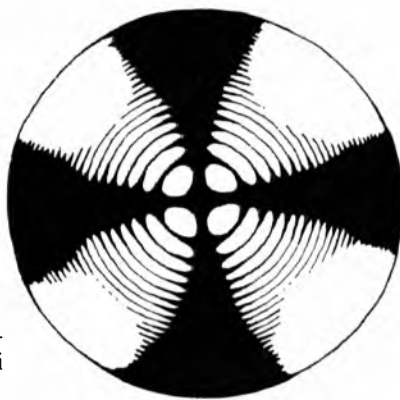
Rys. 147. Schemat tworzenia się obrazu konoskopowego (przekrój kryształu jednoosiowego prostopadły do osi optycznej)

a) kryształ optycznie dodatni, b) kryształ optycznie ujemny

22.4.1. Kryształy jedno- i dwuosiowe optycznie

Obrazy interferencyjne kryształów jedno- i dwuosiowych różnią się zasadniczo, co umożliwia ich identyfikację. Różnice odnoszą się też do różnych przekrojów tego samego kryształu.

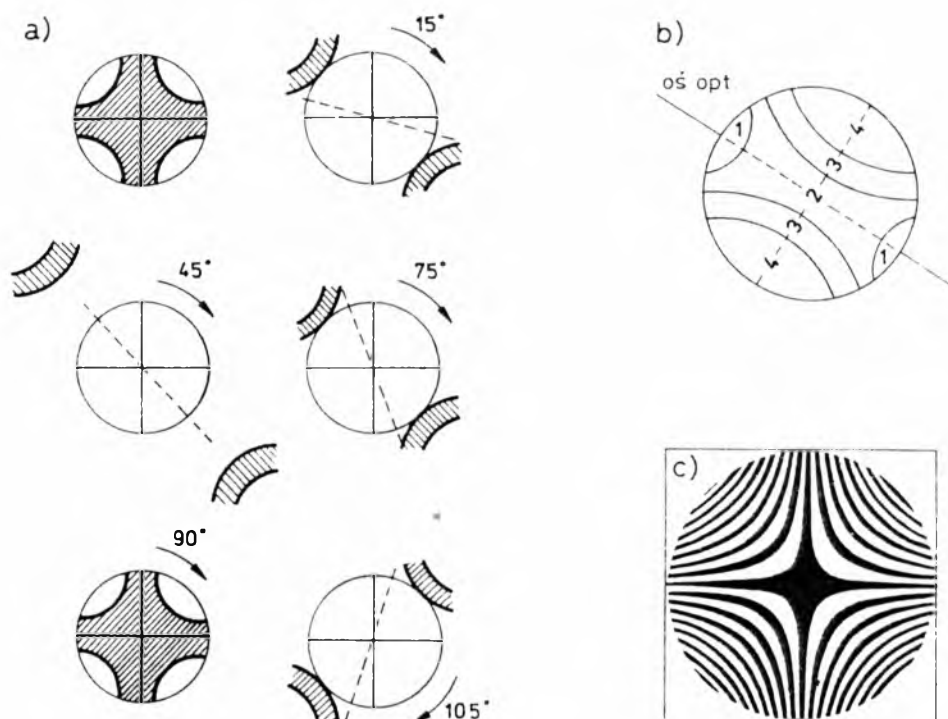
Obraz interferencyjny kryształu jednoosiowego przeciętego prostopadłe do osi optycznej ma postać czarnego krzyża (krzyża izogir) o ramionach poszerzających się nieco ku brzegowi obrazu, równoległych do płaszczyzn drgań polaryzatora i analizatora (pionowej i poziomej krzyża nici pajęczych). Tło krzyża stanowią współśrodkowe pierścienie krzywych izochromatycznych (rys. 148).



Rys. 148. Obraz konoskopowy kryształu jednoosiowego przeciętego prostopadłe względem osi optycznej

Ilość współśrodkowych pierścieni barwnych, rozmieszczonych zgodnie z porządkiem barw interferencyjnych klina kwarcowego, zależy od dwójłomności przekroju kryształu (najniższe barwy interferencyjne w pobliżu przecięcia się ramion krzyża wzrastają ku brzegowi obrazu). Kryształy o niskiej dwójłomności w preparatach o standardowej grubości mają jeden, dwa pierścienie izochromatyczne, np. kwarc, skaleń, baryt, gips, natomiast kryształy o silnej dwójłomności mogą ich mieć nawet kilkanaście, np. kalcyt, magnezyt, dolomit, tytanit. Obraz interferencyjny tak zorientowanego przekroju kryształu jednoosiowego nie zmienia się podczas rotacji preparatem mikroskopowym o 360° . Jeśli przekrój kryształu nie jest dokładnie prostopadły do osi optycznej, to punkt przecięcia się ramion krzyża izogir zatacza w miarę rotacji krąg — mniejszy lub większy — zależnie od wielkości kąta nachylenia płaszczyzny przekroju kryształu względem osi optycznej. Ramiona krzyża izogir pozostają w trakcie rotacji zawsze równoległe do nitek pajęczych okularu nawet w pozycji silnego nachylenia płaszczyzny przekroju kryształu względem osi

optycznej, gdy w obrazie interferencyjnym widoczne są przemieszczające się w miarę rotacji naprzemiennie tylko poziome i pionowe części krzyża izogir, wraz z towarzyszącymi im częściami krzywych izochromatycznych (rys. 149).

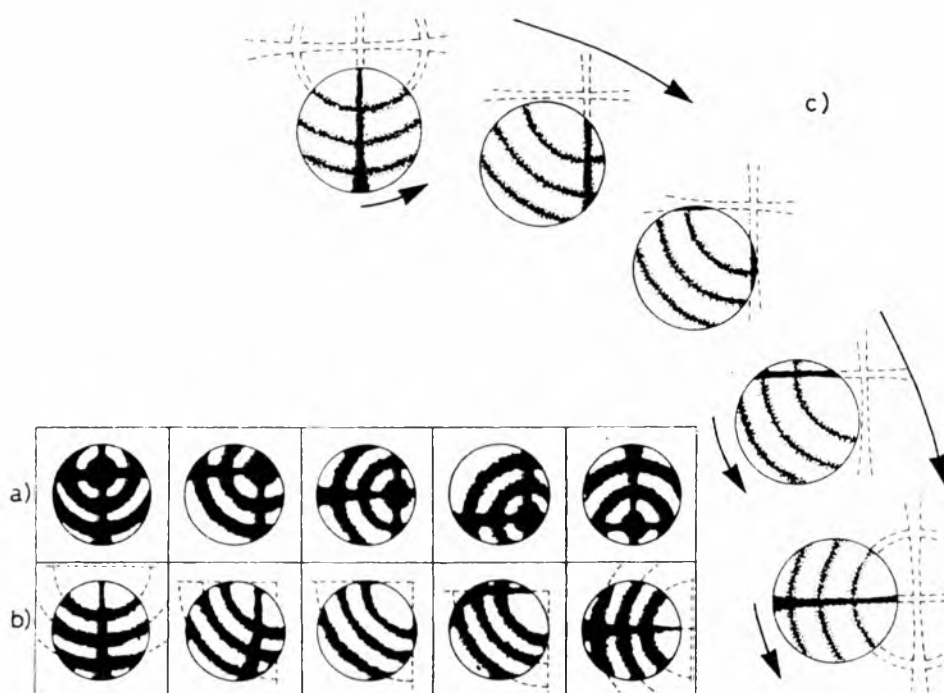


Rys. 149. Obraz konoskopowy kryształu jednoosiowego przeciętego skośnie względem osi optycznej

a) przekrój nieco skośny, b) przekrój silnie skośny, c) zachowanie się obrazu konoskopowego podczas rotacji przekrojem

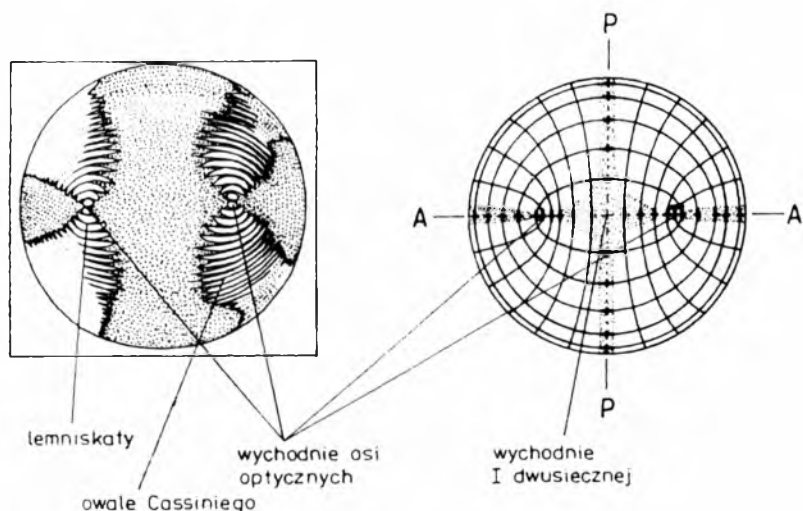
Przekrój kryształu jednoosiowego równoległy do osi optycznej daje obraz interferencyjny w postaci grubego krzyża izogir wypełniającego niemal całe pole widzenia. W miarę obrotu preparatu stolikiem mikroskopu ramiona tego krzyża szybko się rozchodzą i szybko zmieniają swój wygląd (rys. 150).

Inny jest wygląd i zachowanie się podczas rotacji preparatu obrazów interferencyjnych kryształów dwuosiowych. Najbardziej charakterystyczne obrazy interferencyjne dają przekroje prostopadłe do pierwszej dwusiecznej lub jednej z osi optycznych. Mniej charakterystyczne są obrazy interferencyjne przekrojów równoległych do płaszczyzny osi optycznych (prostopadłych do normalnej optycznej), upodabniają się bowiem do obrazu interferencyjnego kryształu jednoosiowego w przekroju równoległym do osi optycznej (przekroju głównego), szczególnie gdy kąt osi optycznych jest mały.



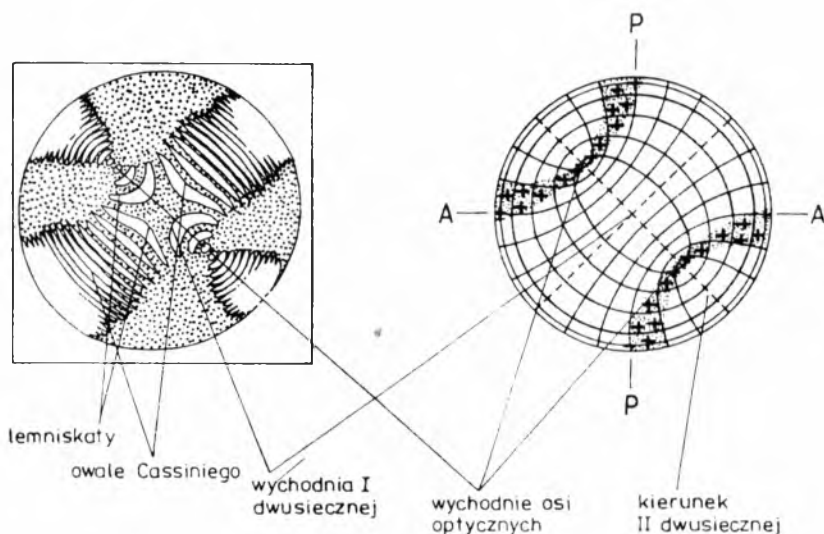
Rys. 150. Obraz konoskopowy kryształu optycznie jednoosiowego przeciętego równolegle względem osi optycznej

a) zachowanie się obrazu podczas rotacji przekrojem, b) rozmieszczenie barw interferencyjnych w położeniu przekątnym osi optycznej względem polaroidów dla minerału o niskiej dwójłomności, c) kształt barw interferencyjnych w położeniu przekątnym osi optycznej względem polaroidów dla minerału o wysokiej dwójłomności (światło monochromatyczne)



Rys. 151. Obraz konoskopowy przekroju prostopadłego do I dwusiecznej kryształu dwuosowego optycznie w położeniu równoległym płaszczyzny osi optycznych do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów

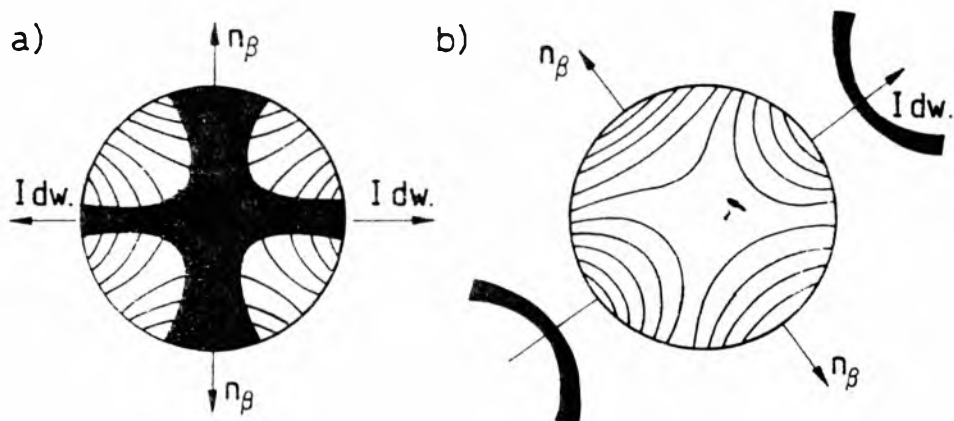
Krzywe izochromatyczne przekrojów prostopadłych do pierwszej dwusiecznej mają postać lemniskat i owali Cassiniego (rys. 151). Izogira takiego przekroju w położeniu równoległym płaszczyzny osi optycznych do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów ma kształt krzyża, którego ramię łączące ślady wychodni osi optycznych jest wąskie, a ramię prostopadłe jest szerokie. Po rotacji preparatem mikroskopowym o 45° (położenie przekątne) izogira rozdziela się na dwa ramiona hiperboliczne, a linia łącząca wierzchołki tych hiperboli wskazuje kierunek II dwusiecznej (rys. 152).



Rys. 152. Obraz konoskopowy przekroju prostopadłego do I dwusiecznej kryształu dwuosiowego optycznie w położeniu 45° płaszczyzny osi optycznych do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów

Obraz interferencyjny kryształu dwuosiowego przeciętego prostopadłe do II dwusiecznej jest podobny do obrazu interferencyjnego kryształu dwuosiowego o dużym kącie osi optycznych, przeciętego prostopadłe do I dwusiecznej. W takim obrazie interferencyjnym, w położeniu równoległym do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów, widoczne są fragmenty krzywych izochromatycznych, szerokie ramię krzyża izogir wskazujące kierunek normalnej optycznej (n_β) i wąskie ramię krzyża izogir, wskazujące kierunek I dwusiecznej. Krzyż izogir rozdziela się na dwie hiperbole uchodzące z pola widzenia po dokonaniu rotacji przekrojem kryształu o pewien kąt. Linia łącząca wierzchołki tych hiperbol wskazuje kierunek I dwusiecznej (rys. 153).

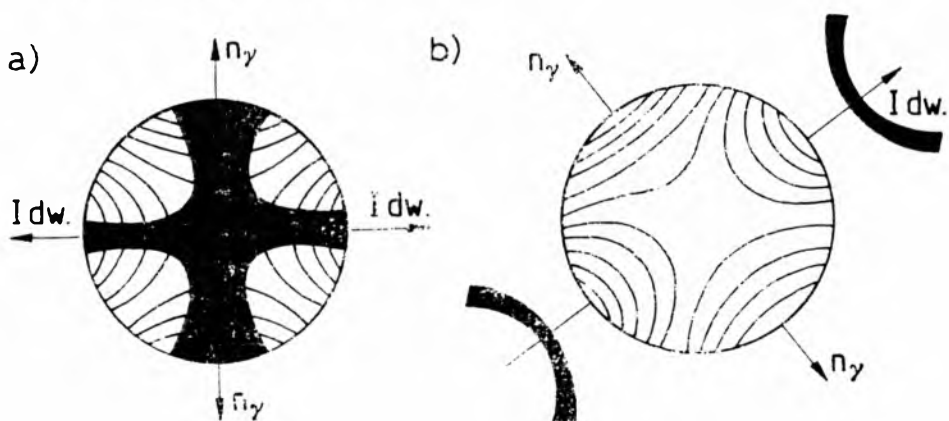
Obraz interferencyjny kryształu dwuosiowego przeciętego prostopadłe do normalnej optycznej, tj. równoległe do płaszczyzny osi optycznych, jest dość podobny do obrazu przekroju prostopadłego do II dwusiecznej lub przekroju równoległego do osi optycznej kryształów jednoosiowych.



Rys. 153. Obraz konoskopiowy przekroju prostopadłego do II dwusiecznej kryształu dwuosowego optycznie

a) w położeniu równoległym płaszczyzny osi optycznych do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów, b) w położeniu 45° płaszczyzny osi optycznych do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów

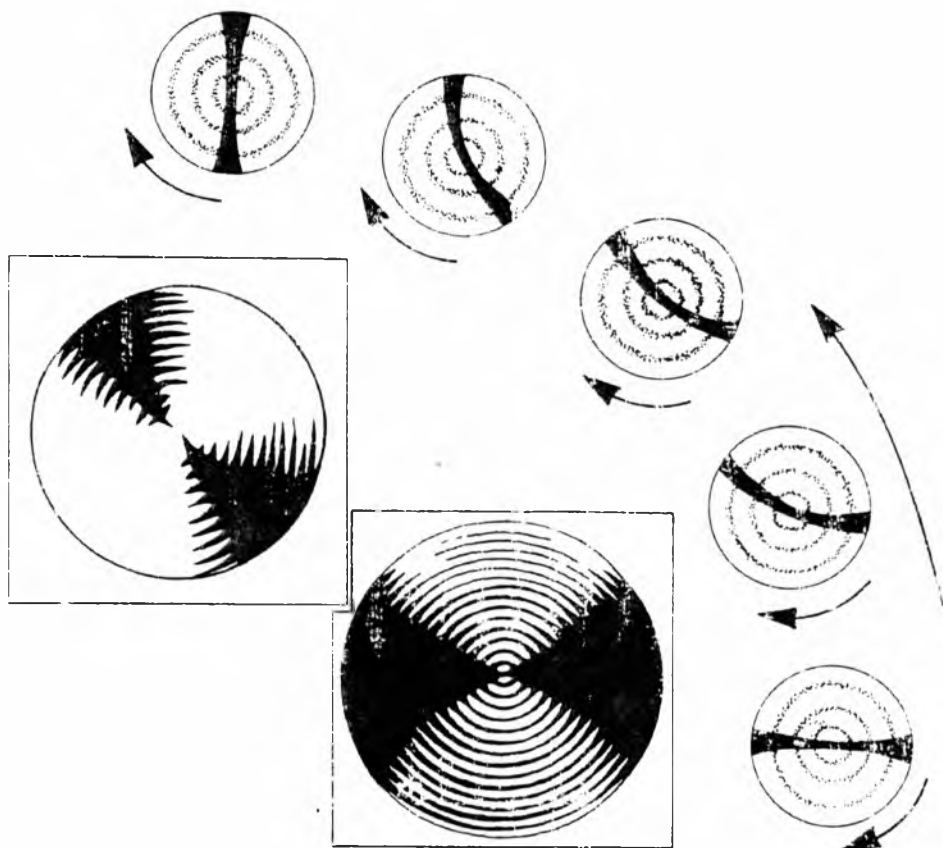
W takim obrazie interferencyjnym krzyż izogir wypełnia prawie całe pole widzenia w przypadku, gdy I albo II dwusieczna są równoległe do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów i rozdziela się na dwie szybko uchodzące z pola widzenia hiperbole po rotacji przekroju kryształu o niewielki kąt ($7-12^\circ$). Tak szybkie znikanie izogir pozwala odróżnić przekrój prostopadły do normalnej optycznej od przekroju prostopadłego do II dwusiecznej. Linia łącząca wierzchołki uchodzących z pola widzenia hiperbol wskazuje kierunek I dwusiecznej, podobnie jak w przekroju prostopadłym do II dwusiecznej (rys. 154).



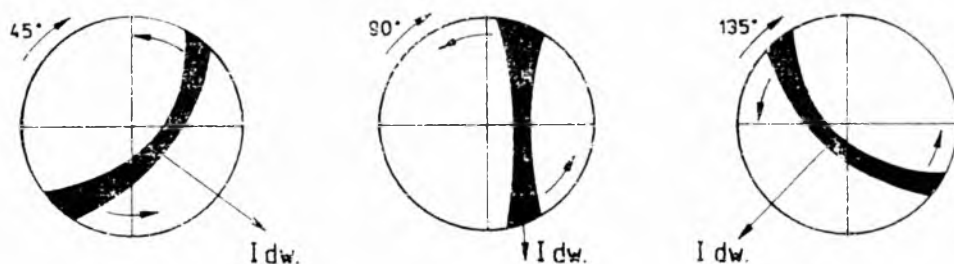
Rys. 154. Obraz konoskopiowy przekroju prostopadłego do normalnej optycznej kryształu dwuosowego optycznie

a) w położeniu równoległym I dwusiecznej do płaszczyzny polaryzacji analizatora, b) w położeniu 45° płaszczyzny I dwusiecznej do płaszczyzny polaryzacji analizatora

Obraz interferencyjny kryształu dwuosowego prostopadły do jednej z osi optycznych składa się z krzywych izochromatycznych prawie kołowych, których kolejność pokrywa się z porządkiem barw interferencyjnych klina kwarcowego (z użyciem światła białego), i z pojedynczego ramienia izogiry zwężającej się ku środkowi.

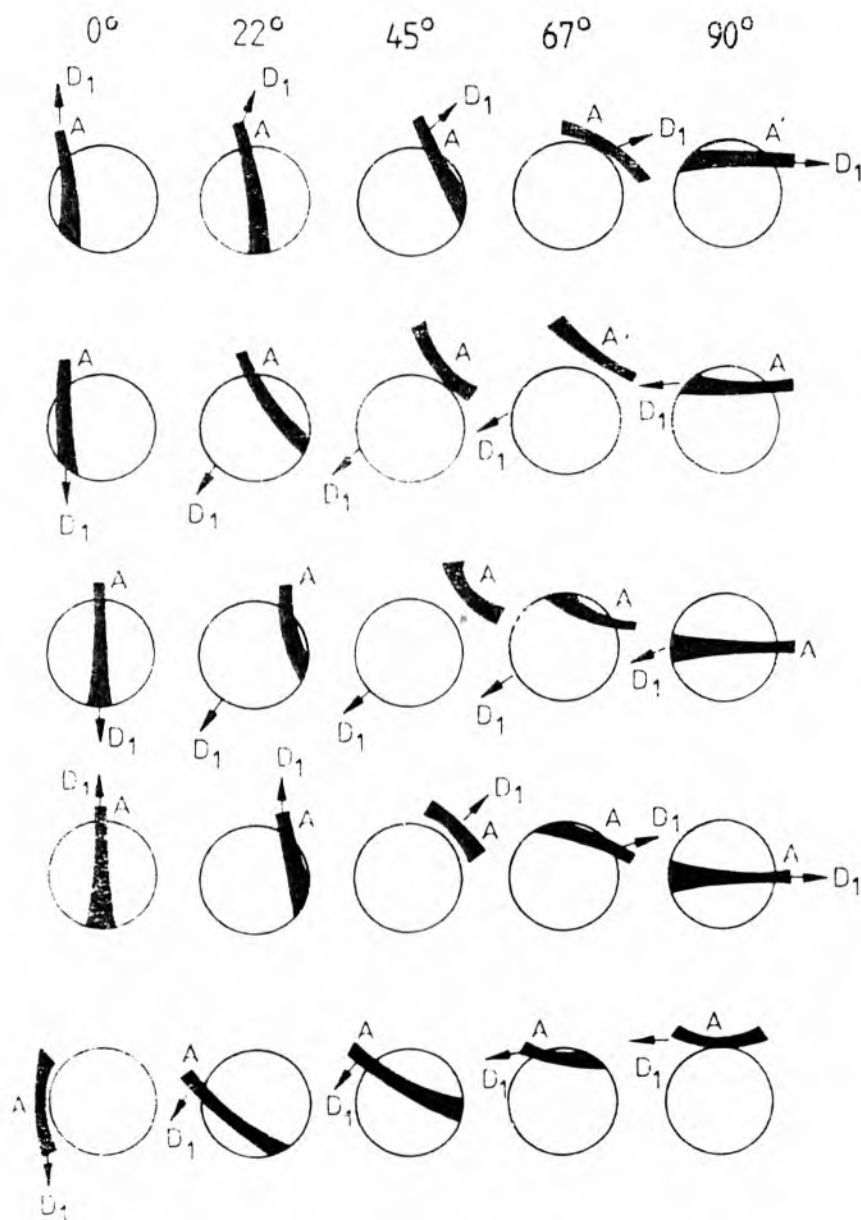


Rys. 155. Obraz konoskopowy przekroju prostopadłego do jednej z osi optycznych kryształu optycznie dwuosowego i jego zachowanie się podczas rotacji przekrojem



Rys. 156. Obraz konoskopowy przekroju prawie prostopadłego do jednej z osi optycznych kryształu optycznie dwuosowego i jego zachowanie się podczas rotacji przekrojem

Krzywych izochromatycznych w takim obrazie interferencyjnym jest tym więcej, im wyższa jest dwójłomność przekroju kryształu lub im grubszy jest preparat. Podczas obrotu preparatu mikroskopowego izogira pozostaje w polu widzenia, rotując przeciwnie do kierunku obrotu stolika (rys. 155). Gdy podczas obrotu preparatu płaszczyzna osi optycznych pokryje się z płaszczyzną drgań jednego z polaroidów,



Rys. 157. Zmiana położenia izogir podczas rotacji przekroju skośnego do głównych kierunków optycznych kryształu dwuosowego optycznie

wówczas izogira wyprostowuje się, a jej kierunek zlewa się z kierunkiem drgań jednego z polaroidów (polaryzatora lub analizatora).

Gdy płaszczyzna osi optycznych przekroju kryształu znajdzie się w położeniu przekątnym względem płaszczyzn drgań polaroidów (po obrocie o 45° od poprzedniego położenia), izogira też znajdzie się w położeniu przekątnym. Jest wtedy najbardziej wygięta i to tym silniej, im mniejszy jest kąt osi optycznych. Wygięcie izogiry zawsze wskazuje kierunek I dwusiecznej (rys. 156). Gdy kąt $2V = 90^\circ$, wtedy izogira jest prosta.

Obraz interferencyjny kryształu dwuosiowego przeciętego skośnie względem osi optycznych i głównych wektorów optycznych (n_γ , n_β , n_α) jest złożony z wygiętych ramion izogir przesuwających się kolejno w polu widzenia w miarę rotacji preparatem (rys. 157). Od obrazów interferencyjnych kryształów jednoosiowych przeciętych skośnie do osi optycznej różnią się tym, że ramiona izogir przechodząc przez środek pola widzenia, w ogólnym przypadku nie są równoległe do płaszczyzny polaryzacji jednego z polaroidów. Wygięte i nachylone skośnie względem nitek krzyża pajęczego ramię izogiry wykonuje podczas rotacji preparatu jednym końcem ruch antydromiczny (przesuwa się przeciwnie do kierunku rotacji stolikiem mikroskopu), a drugim końcem ruch homodromiczny (zgodny z kierunkiem rotacji stolika mikroskopu). Takie przekroje pozwalają odróżnić kryształ jednoosiowy od dwuosiowego, lecz nie nadają się do dalszych oznaczeń optycznych w świetle zbieżnym, np. znaku optycznego.

22.4.2. Znak optyczny

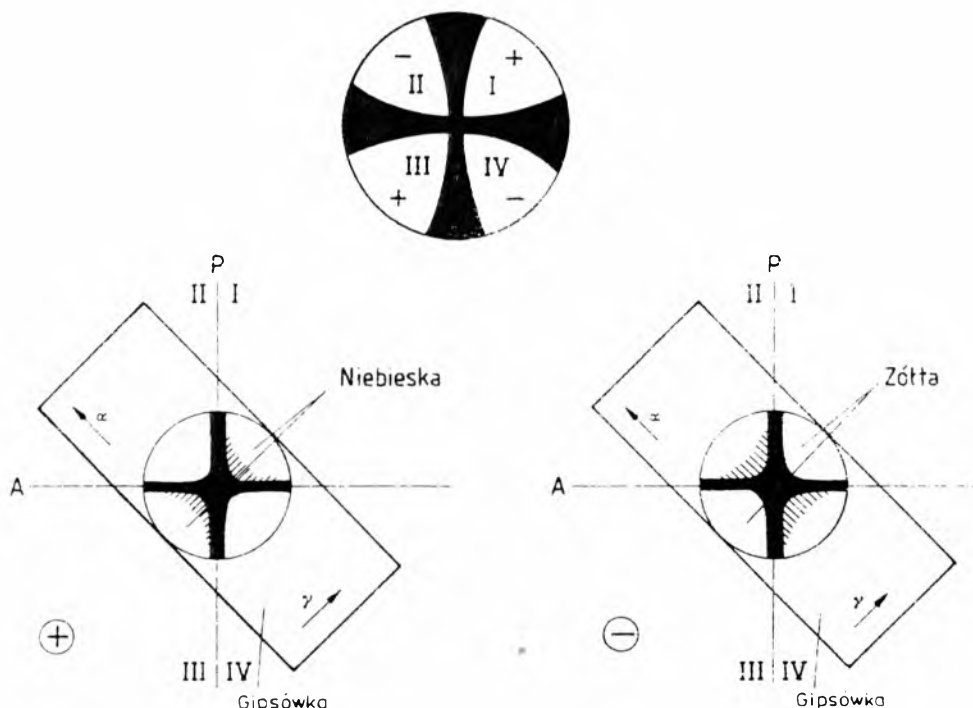
Charakter optyczny kryształu anizotropowego określa się konoskopowo z wykorzystaniem jednej z płytek pomocniczych lub kompensatora obrotowego.

Znak optyczny kryształu jednoosiowego określa reguła Rinnego:

- prosta, w przekrojach prostopadłych lub skośnych do osi optycznej,
- odwrotna, w przekrojach równoległych do osi optycznej.

Pole widzenia w okularze mikroskopu jest podzielone nitkami krzyża pajęczego na kwadranty (ćwiartki), które oznacza się cyframi rzymskimi I, II, III, IV. Ćwiartki: I — czyli prawa górna i III — czyli lewa dolna, są określane mianem ćwiartek dodatnich, a ćwiartki: II — czyli lewa górna i IV — czyli prawa dolna, są ćwiartkami ujemnymi (rys. 158). Wprowadzenie płytki pomocniczej w bieg strumienia światła zbieżnego powoduje zmianę wysokości barw krzywych izo-

chromatycznych konoskopowego obrazu interferencyjnego. Izogiry uzyskują barwę interferencyjną zastosowanej płytki pomocniczej, krzywe izochromatyczne zaś podwyższają lub obniżają wysokość barwy interferencyjnej zależnie od znaku optycznego kryształu i kwadrantu, do którego należą.

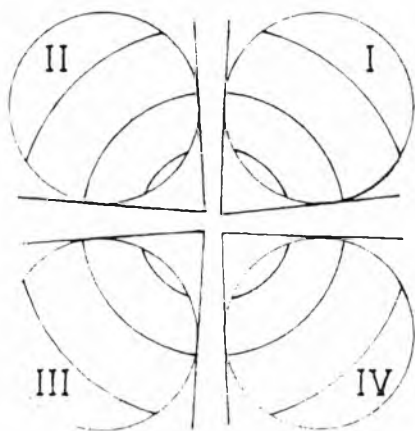


Rys. 158. Podział obrazu konoskopowego na kwadranty i ustalenie znaku optycznego kryształu jednoosiowego optycznie za pomocą kompensatora

Prosta reguła Rinnego ustanawia, że jeśli płytką pomocniczą o mniejszym wektorze optycznym równoległym do dłuższej krawędzi oprawki jest wsuwana w kierunku kwadrantów ujemnych (II i IV), to podwyższenie barw interferencyjnych obrazu konoskopowego w ćwiartkach dodatnich (I i III) będzie oznaczać kryształ optycznie dodatni, a podwyższenie barw interferencyjnych w ćwiartkach ujemnych (II i IV) — kryształ ujemny. Warto pamiętać, że wzrostowi barwy interferencyjnej w kwadrantach dodatnich towarzyszy jednocześnie obniżenie się barwy interferencyjnej w kwadrantach ujemnych i odpowiednio — wzrostowi barwy interferencyjnej w kwadrantach ujemnych towarzyszy jednocześnie jej obniżenie w kwadrantach dodatnich.

W kryształach jednoosiowych wszystkie ćwiartki są widoczne jednocześnie tylko w obrazie konoskopowym uzyskiwanym na przekrojach prostopadłych lub prawie prostopadłych do osi optycznej. W przekrojach skośnych do osi optycznej konieczne jest określenie

numeracji ćwiartek na podstawie kształtu krzywych izochromatycznych i kierunku ruchu ramion krzyża izogir w trakcie rotacji przekroju kryształu stolikiem mikroskopu (rys. 159).



Rys. 159. Położenie ramion krzyża izogir i krzywych izochromatycznych w poszczególnych kwadrantach przekroju skośnego względem osi optycznej kryształu jednoosiowego optycznie

W przekrojach równoległych do osi optycznej kryształów jednoosiowych optycznie obowiązuje odwrotna reguła Rinnego. Powiada ona, że jeśli w kierunku ćwiartek ujemnych wsuniemy płytkę pomocniczą, o mniejszym wektorze optycznym równoległym do dłuższej krawędzi oprawki, wzrost barwy interferencyjnej w kwadrantach dodatnich będzie oznaczał ujemny znak optyczny, a wzrost barwy interferencyjnej w kwadrantach ujemnych będzie oznaczał dodatni znak optyczny kryształu.

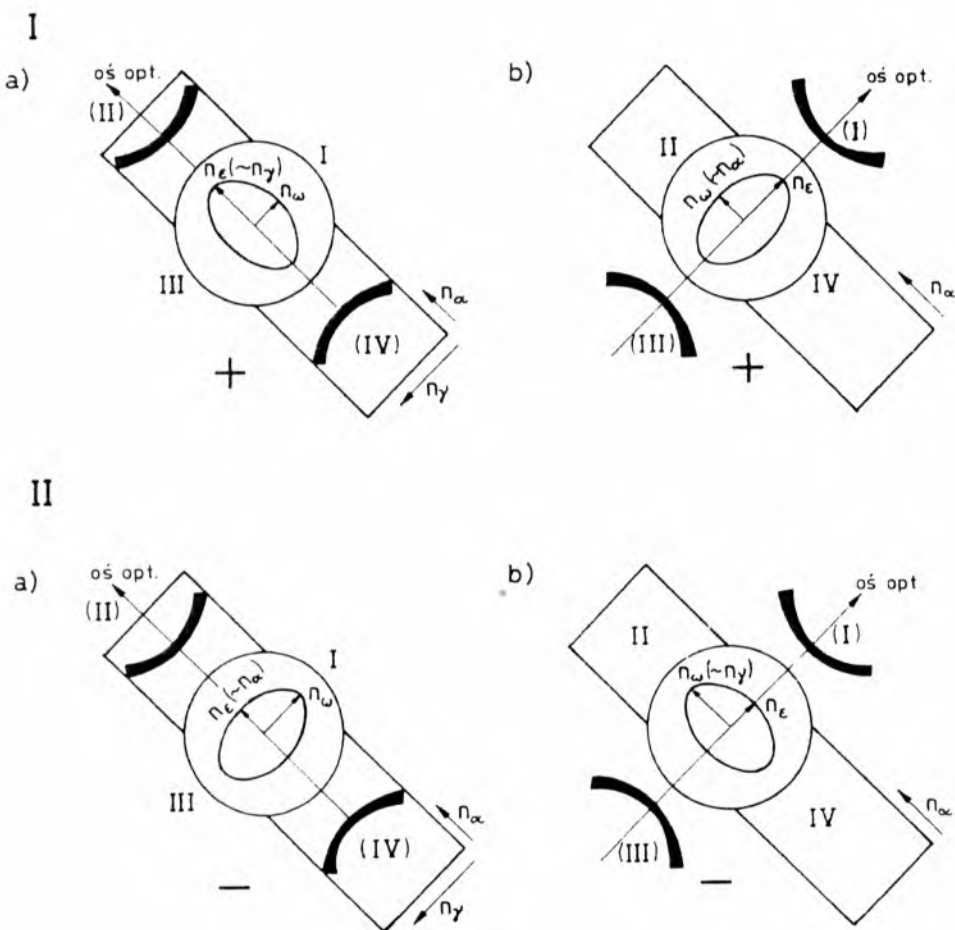
Jeśli płytka cienka będzie stanowić rezultat przecięcia indyktrisy kryształu jednoosiowego równolegle do osi optycznej, to kierunek rozejścia się ramion krzyża izogir, przekształcającego się w czasie rotacji preparatu w ramiona hiperbol, określi kierunek osi optycznej, który jest zgodny z wektorem optycznym n_e indyktrisy i zarazem prostopadły do wektora optycznego n_o . W przypadku gdy izogiry podczas rotacji przekroju kryształu uchodzą w kierunku kwadrantów ujemnych (II i IV), wówczas pole widzenia wypełniają zlewające się ze sobą ćwiartki dodatnie (I i III), gdy zaś izogiry uchodzą w kierunku kwadrantów dodatnich (I i III), pole widzenia zostaje zajęte przez zlewające się ze sobą ćwiartki ujemne (II i IV; rys. 160).

Znak optyczny kryształu dwuosiowego określa reguła Rinnego:

- prosta, w przekrojach prostopadłych do I dwusiecznej lub do jednej z osi optycznych,
- odwrotna, w przekrojach prostopadłych do II dwusiecznej lub do normalnej optycznej, czyli równoległych do płaszczyzny osi optycznych.

Charakter optyczny kryształu dwuosiowego najdogodniej określa się w przekrojach prostopadłych do I dwusiecznej lub w przekrojach

prostopadłych do jednej z osi optycznych. W pozostałych przekrojach kryształów dwuosiowych występują zasadnicze trudności w ustalaniu numeracji i znaku ćwiartek dzielących obraz interferencyjny. Jednak w preparatach skalnych, w których występuje bardzo wiele różnie zorientowanych przekrojów tego samego minerału, dość łatwo można wyszukać odpowiedni przekrój minerału, najbardziej dogodny do zamierzonych oznaczeń.

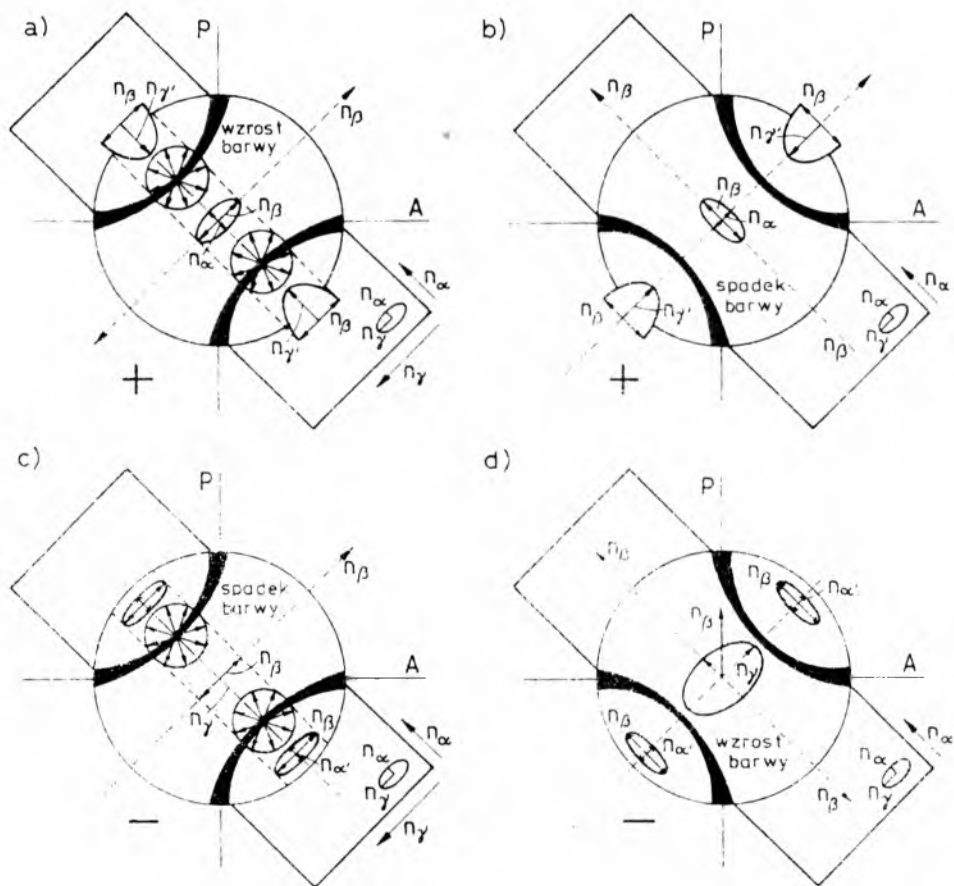


Rys. 160. Reakcja optyczna z kompensatorem przekroju kryształu jednoosiowego optycznie przeciętego równolegle do osi optycznej

I — spadek barwy interferencyjnej w kwadrantach dodatnich i równoczesny wzrost w kwadrantach ujemnych, II — wzrost barwy interferencyjnej w kwadrantach dodatnich i równoczesny spadek w kwadrantach ujemnych

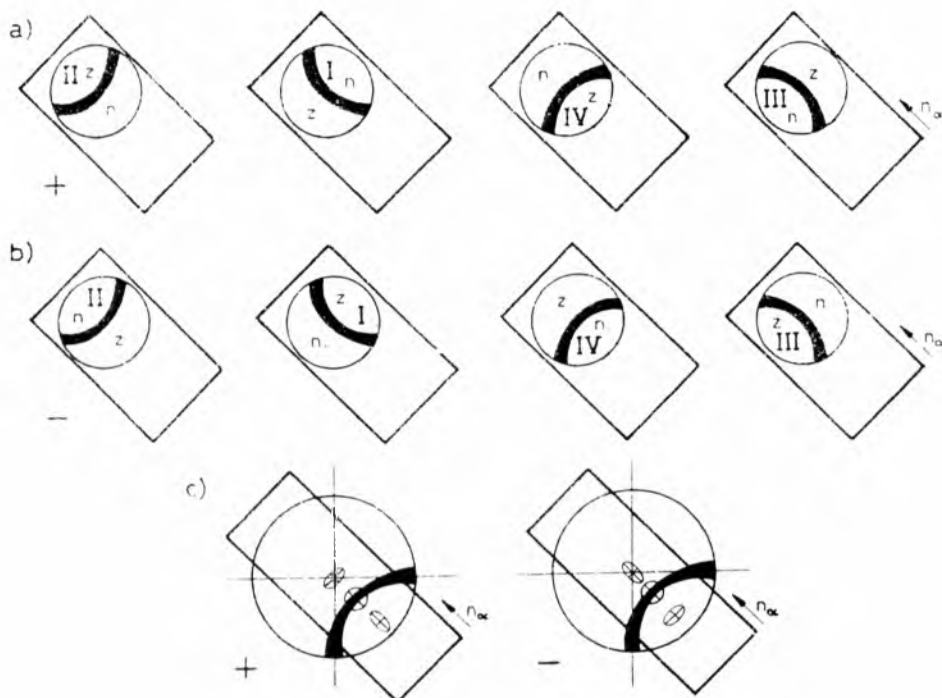
Wykorzystując do określenia znaku optycznego przekrój kryształu dwuosiowego, prostopadły do I dwusiecznej, obrotem stolika mikroskopu należy doprowadzić do takiego położenia, żeby płaszczyzna osi optycznych tego przekroju tworzyła kąt 45° z kierunkami

drgań polaroidów. W takim położeniu przekroju kryształu granice pól dodatnich i ujemnych stanowią hiperboliczne izogiry (rys. 161). Stosując prostą regułę Rinnego, można zatem ustalić znak optyczny kryształu po wprowadzeniu płytki pomocniczej, która podwyższa lub obniża wysokość barw interferencyjnych w ćwiartkach dodatnich i ujemnych, zależnie od znaku optycznego kryształu. W przekrojach prostopadłych lub prawie prostopadłych do jednej z osi optycznych kryształu dwuosowego określa się znak optyczny podobnie jak w przekrojach prostopadłych do I dwusiecznej — prostą regułą Rinnego. Oznaczenia ćwiartek dokonuje się na podstawie kształtu hiperbolicznej izogiry, która swą wypukłością jest zwrócona w stronę I dwusiecznej, a wklęsłością w stronę II dwusiecznej (rys. 162). Brak wklęsnięcia i wypukłości izogiry wskazuje kryształ o dużym kącie osi optycznych ($2V = 90^\circ$), którego znaku optycznego nie można określić (kryształ neutralny optycznie, czyli dodatnio-ujemny).



Rys. 161. Reakcje optyczne z kompensatorem kryształu dwuosowego optycznie w przekroju prostopadłym do I dwusiecznej

a) i b) kryształ dodatni optycznie, c) i d) kryształ ujemny optycznie



Rys. 162. Reakcje optyczne z kompensatorem kryształu dwuosowego optycznie w przekroju prostopadłym do jednej z osi optycznych

a) kryształ dodatni optycznie, b) kryształ ujemny optycznie, c) przekroje eliptyczne indykasy odpowiadające poszczególnym częściom obrazu osiowego

22.4.3. Kąt osi optycznych

Kąt osi optycznych ocenia się w sposób przybliżony wprost z obrazu konoskopowego kryształu dwuosowego w przekroju prostopadłym do I dwusiecznej, w którym wierzchołki hiperbol wskazują położenia wychodni osi optycznych. Odległość między wierzchołkami hiperbol (kąt rzeczywisty $2D$), którą można zmierzyć okularem mikrometrycznym, zależy od pozornego kąta osi optycznych ($2E$) i stałej Mallarda (K), określanej oddzielnie dla każdego układu optycznego (okular mikrometryczny + obiektyw).

Stałą Mallarda wyznacza się empirycznie dla każdego układu optycznego za pomocą płytki cienkiej kryształu o znanym kącie osi optycznych:

$$\sin E = D/K,$$

gdzie:

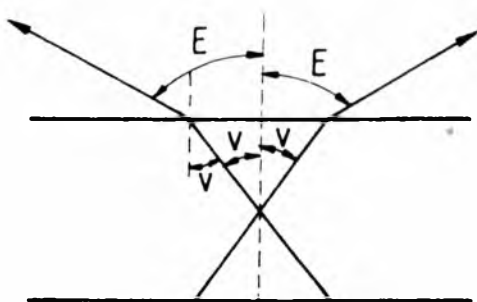
- E — połowa pozornego kąta osi optycznych,
- D — połowa odległości między śladami wychodni osi optycznych mierzona podziałką mikrometryczną,
- K — stała Mallarda.

Różnica między rzeczywistym kątem osi optycznych ($2V$) a ich kątem pozornym ($2E$) jest spowodowana odchyleniem promieni przenikających przez przekrój kryształu, zależnym od wartości współczynnika refrakcji n_β (rys. 163), zatem:

$$\sin V = \sin E / n_\beta ,$$

gdzie:

- V — połowa rzeczywistego kąta osi optycznych,
- E — połowa pozornego kąta osi optycznych,
- n_β — wartość współczynnika refrakcji w kierunku normalnej optycznej kryształu.



Rys. 163. Rzeczywisty ($2V$) i pozorny ($2E$) kąt osi optycznych

Znajomość wartości n_β nie jest konieczna wtedy, kiedy dysponujemy przekrojami prostopadłymi do I i II dwusiecznej tego samego minerału, ponieważ:

$$\operatorname{tg} V = \sin E / \sin E_1 ,$$

gdzie:

- V — kąt zawarty między osią optyczną i I dwusieczną, czyli połowa rzeczywistego kąta osi optycznych,
- E — połowa kąta pozornego osi optycznych zmierzona w przekroju prostopadłym do I dwusiecznej,
- E_1 — połowa kąta pozornego osi optycznych zmierzona w przekroju prostopadłym do II dwusiecznej.

Pomiaru pozornego kąta osi optycznych dokonuje się też za pomocą tzw. konometru, czyli swoistej odmiany mikroskopu polaryzacyjnego, przystosowanego tylko do badań w świetle zbieżnym i umożliwiającego precyzyjne pomiary goniometryczne na obracanych wokół osi preparacie. Do pomiarów konometrycznych nadają się tylko preparaty dostatecznie grube, tak by smugi izogir były wystarczająco wąskie.

Współcześnie najlepszym instrumentem do pomiaru kąta osi optycznych (2V) jest stolik uniwersalny (patrz rozdz. 22.7). Pozwala on na precyzyjne określenie tej wartości w preparacie mikroskopowym ortoskopowo lub konoskopowo.

22.4.4. Skręcenie płaszczyzny polaryzacji

Kryształy skręcające płaszczyznę polaryzacji (kryształy optycznie czynne) dają obraz interferencyjny (konoskopowy) różniący się od analogicznego obrazu zwykłych kryształów anizotropowych, szczególnie w preparatach grubszych.

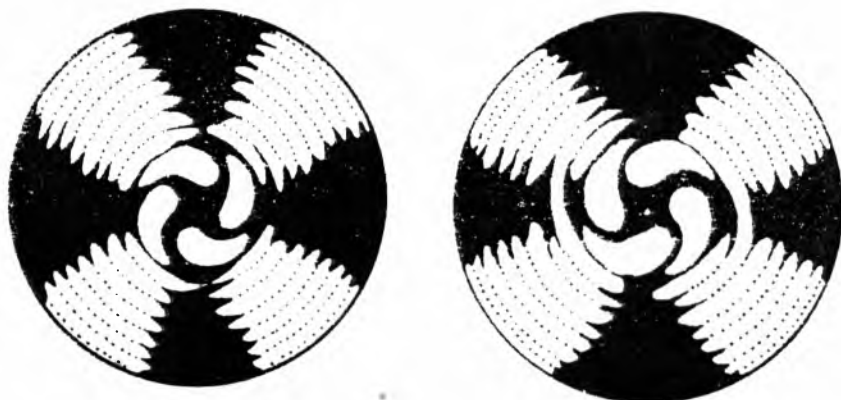
Różnica ta dla kryształów jednoosiowych optycznie czynnych wyraża się obecnością jasnego, barwnego pola, rozdzielającego nie dochodzące do środka pola widzenia ramiona krzyża izogir, co następuje tylko w przekrojach prostopadłych lub prawie prostopadłych do osi optycznej kryształu (rys. 164).



Rys. 164. Obraz konoskopowy kryształu optycznie czynnego (jednoosiowego przeciętego prostopadle do osi optycznej)

Nałożone na siebie płytki krystaliczne, skręcające płaszczyznę polaryzacji światła w prawo i w lewo, dają w efekcie obraz interferencyjny w centralnej części pola widzenia, zawierający tzw. spirale Airy'ego (rys. 165). Są one zwrócone w prawo, gdy płytka prawoskrętna leży pod lewoskrętną i odpowiednio: zwrócone w lewo, gdy płytka lewoskrętna leży pod prawoskrętną.

W kryształach dwuosiowych skręcenie płaszczyzny polaryzacji jest zjawiskiem rzadko spotykanym. Występuje głównie w kryształach niektórych związków organicznych i bywa różne dla poszczególnych osi optycznych takiego kryształu (np. w cukrze trzcinowym, czyli sacharozie), szczególnie w przypadku gdy osie optyczne nie są wzajemnym powtórzeniem symetrii optycznej względem symetrii geometrycznej kryształu.



Rys. 165. Spirale Airy'ego

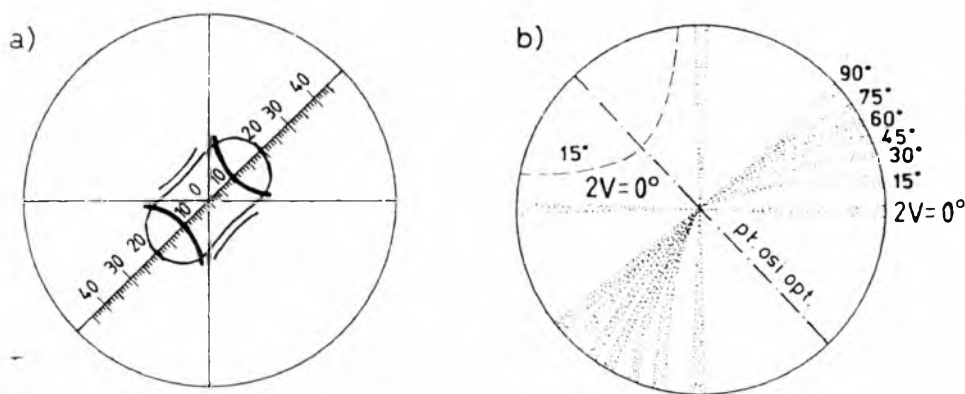
Wartość kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji można określić, stosując światło monochromatyczne i obracając analizator do całkowitego ściemnienia centralnej części obrazu interferencyjnego (miejsca przecięcia się ramion krzyża izogir). Stosując światło białe, można rozpoznać kryształ polaryzujący światło lewo- i prawoskrętnie. W miarę rotacji analizatora w kryształach prawoskrętnym następuje zmiana barw interferencyjnych w środkowej części obrazu interferencyjnego w porządku malejącym, a w kryształach lewoskrętnym — odpowiednio w porządku rosnącym.

22.4.5. Dyspersja dwójłomności i kąta osi optycznych

Obraz interferencyjny kryształu dwuosiowego charakteryzującego się silną dyspersją dwójłomności, przeciętego prostopadłe do I dwusiecznej lub osi optycznej, ukazuje brunatnawy i niebieskawy cień po obu stronach izogir. Gdy po wypukłej stronie izogir występuje cień brunatny, zostaje wygaszona niebieska część widma światła

białego, a kąt osi optycznych dla tej barwy jest mniejszy niż dla barwy czerwonej ($\rho > \nu$). Gdy zaś po wypukłej stronie izogir występuje cień niebieski, zostaje wygaszona część czerwona widma, a kąt osi optycznych dla tej barwy jest mniejszy niż dla barwy niebieskiej ($\rho < \nu$).

W obrazie interferencyjnym zatem można zmierzyć wartość kąta osi optycznych, posługując się raz światłem monochromatycznym czerwonym, a raz światłem monochromatycznym niebieskim. Pomiaru kąta osi optycznych dokonuje się okulem mikrometrycznym lub na podstawie oceny stopnia zmiany wygięcia ramienia hiperboli w położeniu, gdy płaszczyzna osi optycznych tworzy kąt 45° z kierunkiem drgań polaryzatora i analizatora (rys. 166).



Rys. 166. Pomiar odległości między wierzchołkami hiperbol w obrazie konoskopowym kryształu dwuosowego optycznie w przekroju prostym do I dwusiecznej (a) oraz wykres określający w przybliżeniu wartość kąta osi optycznych ($2V$) na podstawie stopnia wygięcia izogiry (b)

W niektórych minerałach dość wyraźna zmiana dyspersji dwójłomności i kąta osi optycznych następuje już w wyniku nawet niewielkich przeobrażeń w ich składzie chemicznym, co wykorzystuje się do mikroskopowego oznaczania owych zmian.

22.5. Tok standardowych oznaczeń mikroskopowych

Jednym z ważnych elementów mineralogiczno-petrograficznych badań mikroskopowych jest identyfikacja obiektu mineralnego. W odróżnieniu od wielu innych metod instrumentalnych używanych

w rutynowej praktyce mineralogiczno-petrograficznej zastosowanie metod mikroskopowych pozwala jednocześnie:

- ustalić zawartość poszczególnych składników, np. analizą mikrometryczną,
- mierzyć wielkość składników, np. okularzem mikrometrycznym,
- określać morfologię składników i strukturę skały,
- ustalać sposób rozmieszczenia i stopień wypełnienia przestrzeni przez różne składniki, np. teksturę skały,
- stwierdzać orientację pewnych parametrów optycznych w przestrzeni, np. osi optycznej.

Wyspecjalizowane metody badań mikroskopowych stwarzają możliwość wniknięcia z pewnym przybliżeniem w budowę i zróżnicowanie składu chemicznego kryształów. Badania te są względnie tanie i wydajne, dostarczając informacji o przydatnym dla niektórych zastosowań stopniu szczegółowości. Wprowadzenie komputerowej obróbki obrazu mikroskopowego (komputerowy analizator obrazu) znacznie przyspieszyło, a także zwiększyło efektywność analizy mikroskopowej, np. analizy mikrometrycznej, granulometrycznej, morfometrycznej, czy mikrostrukturalnej (patrz A. BOLEWSKI, W. ŻABIŃSKI, 1979: *Metody badania minerałów i skał...*).

W codziennej praktyce mineralogiczno-petrograficznej rzadko bada się tak duże kryształy, by można było wykonać z nich zorientowane przekroje monokrystaliczne. Częściej taka sytuacja ma miejsce w badaniach gemmologicznych. Większość skał, stanowiących obiekt badań mikroskopowych petrografa czy mineraloga, jest zbudowana z minerałów, których wielkość mieści się w dość wąskim przedziale: od 0,01 mm do 3 mm. W badaniach mikroskopowych na ogół spotyka się preparaty mikroskopowe zawierające przypadkowo zorientowane, bardzo cienkie (0,02—0,03 mm) przekroje kryształów (minerałów skałotwórczych). Ponieważ wiele różnie zorientowanych przekrojów kryształów mieści się na powierzchni preparatu mikroskopowego (standardowo o powierzchni kilku centymetrów kwadratowych), daje to możliwość wyszukania pożądanego przekroju przydatnego do zamierzonego typu obserwacji mikroskopowych. Płytki cienkie wykonane ze skał o wyraźnej orientacji składników (tekstury kierunkowe) nie spełniają tego warunku. Chcąc w takim przypadku znaleźć oczekiwany przekrój, należy wykonać kilka różnie zorientowanych preparatów, najlepiej wzajemnie prostopadłych.

Aby zidentyfikować nieznany obiekt mineralny za pomocą mikroskopu, należy włączyć analizator i dokonać rotacji stolikiem mikroskopu z umieszczonym preparatem mikroskopowym o 360°, obserwując jednocześnie w okularze obiekt, który może być:

a) wygaszony, co oznacza, że jest on:

- nieprzezroczysty,
- bądź izotropowy optycznie,

- bądź anizotropowy optycznie, ale wykazuje bardzo niską dwójłomność objawiającą się bardzo niską barwą interferencyjną (szarą lub ciemnoszarą pierwszego rzędu z zestawu barw interferencyjnych porządku klina kwarcowego),
- bądź optycznie jednoosiowy, ale przecięty prostopadłe do osi optycznej,
 - b) może rozjaśniać i wygaszać światło czterokrotnie co 90° ; oznacza to, że jest on:
 - optycznie dwuosiowy,
 - bądź optycznie jednoosiowy, przecięty płaszczyzną preparatu skośnie lub równolegle względem osi optycznej.

Nieprzezroczystość identyfikowanego obiektu da się zweryfikować przez wyłączenie analizatora i ponowną rotację preparatu stolikiem mikroskopu o 360° . Jeżeli podczas rotacji obiekt pozostaje czarny i nie przepuszcza światła, jest to obiekt nieprzezroczysty (np. minerał kruszcowy lub okrusz węgla). Omawiany obiekt powinien być badany mikroskopem kruszcowym po uprzednim wykonaniu preparatu do światła odbitego. Po wyłączeniu analizatora obiekty przezroczyste zarówno izotropowe, jak i anizotropowe dobrze przepuszczają światło, niekiedy o określonej barwie, np. żółtawej, zielonawej, czerwonawej, lawendowej, w całym zakresie rotacji preparatu. Istnieje niewielka grupa obiektów, które określa się mianem przeświecających po brzegach. Obiekty te przepuszczają światło w sposób silnie ograniczony, głównie po brzegach, gdzie grubość obiektu jest w preparacie mikroskopowym zwykle nieco mniejsza. Przeważnie zalicza się je do obiektów nieprzezroczystych.

Izotropowość obiektu można sprawdzić konoskopowo. Kryształ jednoosiowy przecięty płaszczyzną preparatu prostopadłe do osi optycznej wykazuje w świetle zbieżnym obraz interferencyjny złożony z krzyża izogir i krzywych izochromatycznych. Kryształ anizotropowy o bardzo niskiej dwójłomności po wprowadzeniu w bieg strumienia światła gipsówki lub kompensatora ustawionego na tzw. czuły fiolet wykazuje pewną zmianę barwy interferencyjnej. Jest to zmiana tym wyraźniejsza, im większa jest dwójłomność badanego przekroju. Badanie to wykonuje się z użyciem wiązki światła spolaryzowanego równoległego, z włączonym analizatorem, a obserwacji zmiany barwy interferencyjnej dokonuje się w czasie rotacji preparatu stolikiem mikroskopu.

Izotropowy obiekt może być:

- kryształem należącym do układu regularnego (kontur, ślady płaszczyzn łupliwości),
- kryształem pierwotnie anizotropowym, który uległ wtórnej izotropizacji, np. malakon, czyli zizotropizowany cyrkon,
- ciałem bezpostaciowym, np. żelowym, szklistym.

Wymienione obiekty bada się mikroskopowo na ogół z wyłączonym analizatorem. W obiektach izotropowych określa się:

- współczynnik refrakcji (w sposób przybliżony: na podstawie reliefu, smugi Beckego, efektu „jaszczurowatej powierzchni”; bardziej dokładnie: refraktometrycznie, metodą immersyjną),
- barwę i jej rozmieszczenie, np. plamiste, smużyste, równomierne, sektorowe, pierścieniowe, strefowe,
- stopień przezroczystości lub zmętnienia,
- ilość i rodzaj wrostków, ich wielkość oraz sposób rozmieszczenia, często dość charakterystyczny, np. sagenit, atolowy układ wrostków w leucycie,
- stopień automorfizmu i zarys obiektu, np. owalny, nerkowaty, wieloboczny,
- ilość systemów śladów płaszczyzn łupliwości, kąty, pod jakimi się przecinają, stopień wyrazistości,
- spękania i ich charakter,
- wielkość obiektu,
- oznaki transformacji i rekrytalizacji.

Obiekt anizotropowy może być:

- kryształem należącym do jednego z sześciu układów krystalograficznych (z wyjątkiem układu regularnego),
- substancją anizotropową, np. włóknem naturalnym lub sztucznym, włosiem, sierścią, skrobią, celofanem, stwardniałą żywicą, klejem, paznokciem, kazeiną.

Obiekty anizotropowe bada się w świetle spolaryzowanym równoległym z włączonym i wyłączonym analizatorem (badanie ortoskopowe) oraz w świetle spolaryzowanym zbieżnym (badanie konoskopowe).

W świetle spolaryzowanym równoległym, przy wyłączonym analizatorze, określa się:

- pleochroizm, w tym barwy pleochroiczne odpowiadające określonym, głównym kierunkom optycznym kryształu, czyli tzw. schemat pleochroizmu,
- współczynniki refrakcji; w sposób przybliżony: na podstawie reliefu, smugi Beckego, efektu „jaszczurowatej powierzchni”; dokładniej: refraktometrycznie, metodą immersyjną,
- ilość i rodzaj wrostków, ich wielkość oraz sposób rozmieszczenia, często charakterystyczny,
- stopień zmętnienia, obecność drobnodispersyjnego pigmentu,
- ilość systemów śladów płaszczyzn łupliwości, kąty, pod jakimi się przecinają, ich wyrazistość, zagęszczenie na jednostce powierzchni i cechy geometryczne (np. ślady ciągłe, ślady przerywane regularnie, ślady przerywane nieregularnie),
- spękania i ich charakter,
- wielkość obiektu,

- stopień automorfizmu i zarys obiektu w różnych przekrojach.

W świetle spolaryzowanym równoległym, przy włączonym analizatorze, określa się:

- rodzaj (sposób) i kąt wygaszania światła,
- znak optyczny głównego pasa,
- znak optyczny kryształu jednoosiowego przeciętego płaszczyzną preparatu zgodnie z płaszczyzną przekroju głównego,
- wysokość barwy interferencyjnej i związaną z tym dwójłomność przekroju kryształu,
- anomalne barwy interferencyjne,
- zbliżniaczenia, położenie wektorów optycznych względem płaszczyzny zrostu bliźniaczego, płaszczyzn łupliwości i ścian kryształu,
- położenie mniejszego i większego wektora optycznego eliptycznego przekroju indyktrisy względem geometrycznych elementów odniesienia kryształu, np. ścian, śladów płaszczyzn łupliwości, płaszczyzny zrostu bliźniaczego.

W świetle spolaryzowanym zbieżnym określa się:

- przynależność do kryształów jednoosiowych lub dwuosiowych,
- znak optyczny,
- kąt osi optycznych,
- dyspersję dwójłomności i kąta osi optycznych.

Bardzo ważnym elementem analizy mikroskopowej minerałów i skał jest umiejętność wybierania w preparacie mikroskopowym pożądaných przekrojów kryształów, najbardziej przydatnych do zebrania niezbędnych danych optycznych. Do szczególnie użytecznych należą przekroje prostopadłe i równoległe do osi optycznej minerałów jednoosiowych oraz prostopadłe do jednej z osi optycznych i równoległe do płaszczyzny osi optycznych, bądź prostopadłe do I lub II dwusiecznej minerałów dwuosiowych. Są to tzw. przekroje diagnostyczne. Na podstawie ich cech optycznych można określić:

- charakter indyktrisy kryształu,
- położenie indyktrisy w kryształach, np. względem osi krystalograficznych.

Przekroje prostopadłe lub prawie prostopadłe do osi optycznej poznaje się po izotropowości lub najniższej możliwej w takim kryształach barwie interferencyjnej (przekroje o najniższej dwójłomności). Kryształy pleochroiczne mają w tak zorientowanych przekrojach tylko jedną barwę pleochroiczną, odpowiadającą przekrojowi kołowemu indyktrisy o promieniu n_{ω} kryształu jednoosiowego lub normalnej optycznej (n_{β}) kryształu dwuosiowego. Pod względem geometrycznym przekroje prostopadłe do osi optycznej automorficznych kryształów optycznie jednoosiowych mają kontur trójkąta lub sześciokąta (z układu trygonalnego i heksagonalnego) oraz czworokąta lub ośmiokąta (z układu tetragonalnego), a ślady płaszczyzn łupliwości

przecinają się pod kątem 60° (w kryształach trygonalnych i heksagonalnych) oraz prostym (w kryształach tetragonalnych). Przekroje prostopadłe lub prawie prostopadłe do osi optycznej wykorzystuje się do ustalania:

- znaku optycznego minerałów jedno- i dwuosiowych, z wykorzystaniem światła spolaryzowanego zbieżnego i płytek pomocniczych,
- dyspersji dwójłomności i kąta osi optycznych minerałów dwuosiowych, z wykorzystaniem światła spolaryzowanego zbieżnego,
- położenia płaszczyzny osi optycznych kryształów dwuosiowych optycznie,
- kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła kryształów optycznie czynnych,
- układu krystalograficznego (tylko kryształów jednoosiowych optycznie, wykazujących obecność cech diagnostycznych, np. ortogonalnej łupliwości — układ tetragonalny, czworoboczny lub ośmioboczny kontur — układ tetragonalny).

Przekroje równoległe do osi optycznej lub płaszczyzny osi optycznych wyróżniają się mikroskopowo najwyższą możliwą dla danego minerału barwą interferencyjną, ponieważ dwójłomność ich jest największa. Przekroje te najsilniejszy pleochroizm mają w minerałach wykazujących anizotropię absorpcji widma widzialnego. Pod względem geometrycznym przekroje automorficzne kryształów jednoosiowych w położeniu równoległym do osi optycznej są na ogół mniej lub bardziej wydłużone: słupowe, pręcikowe lub igiełkowe czy włókniste. Wymienione przekroje wykorzystuje się zwykle do określania:

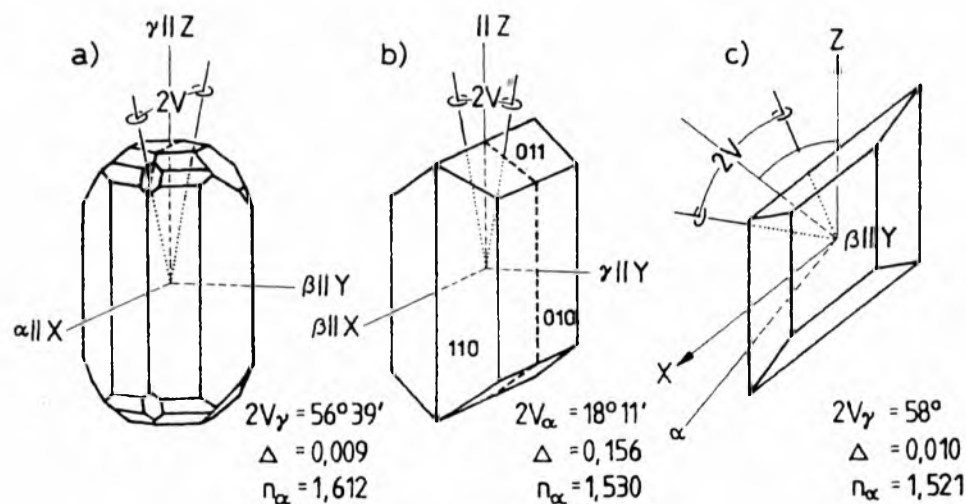
- pleochroizmu i schematu barw pleochroicznych (schemat absorpcji według n_y i n_a — dwuosiowe lub n_e i n_o — jednoosiowe),
- maksymalnej dwójłomności minerału, ($n_y - n_a$ — dwuosiowe lub $n_e - n_o$ — jednoosiowe),
- wartości współczynników refrakcji (n_y i n_a — dwuosiowe lub n_e i n_o — jednoosiowe),
- zmienności reliefu wg n_y i n_a — dwuosiowe lub n_e i n_o — jednoosiowe,
- znaku optycznego kryształów jednoosiowych,
- znaku optycznego głównego pasa minerałów o wydłużonym pokroju,
- położenia największego i najmniejszego współczynnika refrakcji (na podstawie kąta wygaszania światła) względem kierunków krystalograficznych, śladów płaszczyzn łupliwości, śladów ścian kryształu, śladów płaszczyzn zbliźniaczeń.

Przekroje prostopadłe do I dwusiecznej (w kryształach optycznie dwuosiowych) wyszukuje się w preparacie mikroskopowym, sprawdzając ortoskopowo pewną liczbę przekrojów o coraz to wyższej dwójłomności, poczynając od przekrojów o najniższych barwach interferencyjnych. Uzyskanie obrazu konoskopowego, charakterystycznego dla przekrojów prostopadłych do I dwusiecznej, jest wy-

starczającym dowodem na odnalezienie takiego przekroju. W przekrojach tych określa się:

- konoskopowo: znak optyczny kryształu, wartość kąta osi optycznych, charakter dyspersji osi optycznych,
- ortoskopowo: pleochroizm i schemat barw pleochroicznych (schemat absorpcji według n_β i n_a lub n_γ i n_β), dwójłomność minerału według $n_\beta - n_a$ lub $n_\gamma - n_\beta$, wartości współczynników refrakcji według n_β i n_a lub n_γ i n_β , zmienność reliefu według n_β i n_a lub n_γ i n_β , położenie największego i najmniejszego współczynnika refrakcji (na podstawie kąta wygaszania światła) względem kierunków krystalograficznych, śladów płaszczyzn łupliwości, śladów ścian kryształu, śladów płaszczyzn zbliźniaczeń.

Przekroje prostopadłe do II dwusiecznej (w kryształach optycznie dwuosiowych) wyszukuje się w preparacie mikroskopowym, sprawdzając ortoskopowo pewną liczbę przekrojów o coraz to niższej dwójłomności, poczynając od przekrojów o najwyższych barwach interferencyjnych. Uzyskanie obrazu konoskopowego charakterystycznego dla przekrojów prostopadłych do II dwusiecznej jest wystarczającym dowodem na odnalezienie takiego przekroju. Służy on do kontroli i potwierdzenia oznaczeń wykonanych na przekroju prostopadłym do I dwusiecznej.



Rys. 167. Graficzna synteza danych optycznych minerału

a) topaz, b) aragonit, c) gips

Dane uzyskiwane z analizy mikroskopowej różnie zorientowanych przekrojów kryształu można syntetyzować graficznie na uproszczonych modelach przestrzennych kryształu, np. złożonych z głównych dwuscianów, z wykorzystaniem rzutu stereograficznego lub na podstawie głównych przekrojów minerału (rys. 167).

Zestawienie ważniejszych cech kryształów identyfikowanych
transmisyjnym mikroskopem polaryzacyjnym

Warunki obserwacji	Zjawisko optyczne	Identyfikowana cecha
Ortoskop analizator wyłączony	absorpcja	barwa (izotropowy) • cechy barwy (np. rozmieszczenie)
		pleochroizm (anizotropowy) • schemat barw pleochroicznych • cechy pleochroizmu (np. pasowość)
	współczynnik refrakcji	relief • zmienny relief
		„jaszczurowata powierzchnia” kontury (stopień automorfizmu) łupliwość (np. oligonalna, poligonalna: ortogonalna, diagonalna), spękania wtrącenia (rozmieszczenie, ilość, rodzaj)
Ortoskop analizator włączony	wygaszanie światła	izotropowy (podczas rotacji przekrojem: wygaszony) anizotropowy (podczas rotacji przekrojem: czterokrotnie wygaszony, co 90°)
		sposób i kąt wygaszenia światła (względem elementów geometrii kryształu, np. w odniesieniu do ściany kryształu)
	interferencja promieni równoległych	dwójłomność • ocena dwójłomności przekroju i kryształu
		położenie głównych kierunków optycznych w przekroju kryształu (kompensator)
Konoskop	interferencja promieni zbieżnych	budowa kryształu (zblźniaczenia, budowa pasowa, budowa sektorowa)
		figury interferencyjne • izotropowy / anizotropowy
		figury interferencyjne (jednoosiowy / dwuosiowy)
		znak optyczny (kompensator)
		kąt osi optycznych (2V)
		położenie przekroju w kryształ (względem głównych kierunków optycznych kryształu)

Precyzyjnej identyfikacji minerału dokonuje się przez stwierdzenie zgodności zebranych obserwacyjnie danych optycznych z danymi wzorcowymi, które są zawarte w jednym z wymienionych podręczników mineralogiczno-petrograficznych, np.: A. BOLEWSKI, 1982; M. BORKOWSKA, K. SMULIKOWSKI, 1973; M. ROUBAULT i in., 1972; P. RAMDOHR, 1978; A. BOLEWSKI, A. MANECKI, 1993 (zob. także *Literaturę zalecaną*). Najwygodniejsze w użyciu są podręczniki grupujące minerały według cech i kryteriów optycznych, tzn. dzielące minerały na przezroczyste i nieprzezroczyste, izotropowe i anizotropowe, jednoosiowe i dwuosiowe optycznie, dodatnie i ujemne optycznie. Dużym

ułatwieniem są także tablice i tabele dające przegląd najważniejszych cech optycznych minerałów: dwójłomności, wartości współczynników refrakcji, barw pleochroicznych i ich schematu, barw absorpcyjnych i pozwalających na przyspieszenie oznaczania mikroskopem rzadziej spotykanych minerałów, często bez konieczności uciekania się do precyzyjnych oznaczeń ilościowych niektórych parametrów optycznych (tab. 17).

22.6. Mikroskopowa ocena twardości kryształu (minerału)

Opór stawiany przez minerał zewnętrznemu działaniu mechanicznemu, zmierzającemu do zarysowania lub innego naruszenia powierzchni określa się mianem twardości.

Najprostszym sposobem oceny twardości minerału pod mikroskopem jest próba naruszenia jego wypolerowanej powierzchni za pomocą igły miedzianej i stalowej. Na podstawie rezultatu naruszenia powierzchni polerowanej minerału wyróżniono następujące stopnie twardości:

- miękkie,
- średniotwarde,
- twarde.

Sklerometryczny pomiar twardości umożliwił wprowadzenie skali opierającej się na wzorcach, tzw. skali twardości Talmaga, według której kolejność minerałów jest następująca:

- A — argentyt (najmniej twardy),
- B — galena,
- C — chalkopiryt,
- D — tetraedryt,
- E — nikielin,
- F — magnetyt,
- G — ilmenit (najtwardszy).

Podczas polerowania preparatów polimineralnych powstaje tzw. relief (zewnętrzny). Minerały o większej twardości, bardziej odporne, wystają nieco ponad powierzchnię minerałów o mniejszej twardości, szybciej ścierających się w trakcie polerowania. W rezultacie podczas obserwacji mikroskopowych można dostrzec subtelną smugę świetlną tworzącą się wzdłuż granic ziaren na podobieństwo smugi Beckego, zmieniającą położenie w trakcie ruchu tubusa mikroskopu. Smuga

ta podczas unoszenia tubusa przemieszcza się w kierunku minerału o mniejszej twardości, bardziej zagłębionego w powierzchnię preparatu. Na tej podstawie opracowano siedem klas twardości względnej ważniejszych minerałów kruszczowych i towarzyszących:

klasa I — jodargiryt (o najmniejszej twardości), argentyt, arsen rodzimy,

klasa II — galena, cerusyt, miedź rodzima,

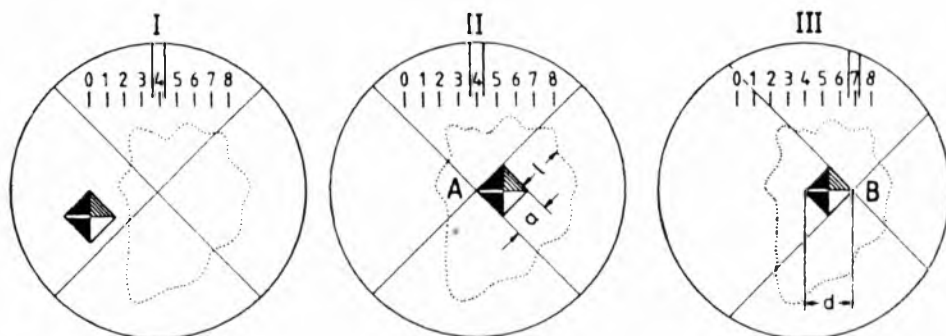
klasa III — bornit, baryt, dolomit,

klasa IV — chalkozyn, tetraedryt, sfaleryt,

klasa V — nikielin, pirotyn

klasa VI — löllingit, magnetyt, wolframit,

klasa VII — ilmenit, chromit, markasyt, kwarc.



Rys. 168. Etapy pomiaru mikrotwardości (I–III)

kwadrat — ślad piramidki diamentowej o boku a i przekątnej d , l — odległość od brzegu przekroju kryształu, linia przerywana — kontur kryształu

Najdokładniejszą ocenę twardości minerału można uzyskać mikroskopowo za pomocą mikrotwardościomierza. Metoda ta opiera się na pomiarze wielkości odcisku pozostawionego na powierzchni minerału przez standaryzowaną piramidkę diamentową (rys. 168) i przeliczeniu go na mikrotwardość według wzorów:

$$MTw = P \cdot n / F \quad [KG/mm^2],$$

$$VHN = P \cdot n / d^2,$$

gdzie:

VHN — mikrotwardość (Vickers Hardness Number),

MTw — mikrotwardość,

P — obciążenie piramidki standaryzowanej, np. diamentowej,

F — powierzchnia odcisku [mm^2],

n — współczynnik uwarunkowany,

d — przekątna śladu piramidki diamentowej [μ].

266 Mikrotwardość (MTw) przelicza się na twardość bezwzględną według wzoru:

$$H_o = \sqrt[3]{(MTw)},$$

gdzie:

H_o — twardość bezwzględna,
MTw — mikrotwardość.

Twardość jest dla wielu minerałów cechą anizotropową. Uzyskiwane wyniki pomiaru mikrotwardości dla tych minerałów zależą od kierunku przyłożenia piramidki diamentowej. Dlatego oblicza się dla nich współczynnik anizotropii twardości:

$$K_i = H_{\max} / H_{\min},$$

gdzie:

K_i — współczynnik anizotropii twardości,
 H_{\max} — największa mikrotwardość minerału,
 H_{\min} — najmniejsza mikrotwardość minerału.

22.7. Stolik uniwersalny (stolik Fiodorowa)

Mikroskopowe możliwości poznania optycznego kryształów powiększyła opracowana przez J.S. Fiodorowa (1853—1919) metoda teodolitowa. Stosowanie tej metody umożliwia stół uniwersalny. Jest to przyrząd, którego używa się do mikroskopowego badania płytek cienkich zarówno w warunkach ortoskopowych, jak i konoskopowych. Można nim badać także właściwości optyczne i morfologiczne całych kryształów, jednak pod warunkiem, że ich wielkość nie przekracza 1 cm.

Kryształy umieszcza się w szklanej kuli Waldmanna (\varnothing 27 mm, wewnątrz pusta). Kulę wypełnia się odpowiednią cieczą immersyjną i wprowadza do niej kryształ przytwierdzony do oprawki. Kulę z kryształem mocuje się na stoliku uniwersalnym, co umożliwia dokonywanie rotacji kryształem w zasadzie we wszystkich kierunkach. Kula Waldmanna może służyć też do bezpośrednich obserwacji optycznych i morfologicznych bez pomocy stolika uniwersalnego, wprost pod mikroskopem. Umieszcza się ją wtedy na stoliku mikroskopu petrograficznego za pośrednictwem drewnianego pierścienia, w którym może być obracana w dowolnym kierunku. Opisany sposób badania kryształów stosuje się głównie w pracowniach gemmologicznych.

Metodą teodolitową można uzyskać:

a) szczegółową charakterystykę właściwości optycznych minerału, a zwłaszcza odróżnić:

- kryształy izotropowe od anizotropowych,
- kryształy jednoosiowe od dwuosiowych,
- kryształy dodatnie od ujemnych optycznie;

można też oznaczyć:

- wartość współczynników refrakcji,
- dwójłomność,
- wartość kąta osi optycznych,
- schemat absorpcji,
- wielkość kąta wygaszania światła w odniesieniu do dowolnych elementów geometrii kryształu,
- wartość kątów pomiędzy różnymi elementami geometrycznymi kryształu, np. między płaszczyznami łupliwości;

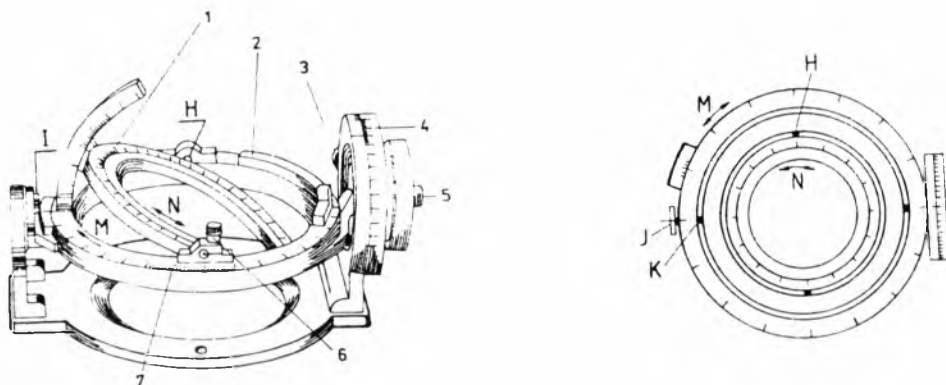
b) mikrostrukturalną analizę skały bazującą na ustaleniu optycznej orientacji kryształów w preparatach zorientowanych geograficznie.

W praktyce mineralogiczno-petrograficznej stolika uniwersalnego używa się najczęściej do identyfikacji:

- skaleni, szczególnie plagioklazów,
- piroksenów,
- amfiboli, zbliżniaczeń i praw nimi rządzących,
- mikrostrukturalnej analizy skał, szczególnie metamorficznych.

W standardowym mikroskopie polaryzacyjnym preparat mikroskopowy jest rotowany tylko w jednej płaszczyźnie, tj. w płaszczyźnie stolika mikroskopu. Płaszczyzna rotacji mikroskopu polaryzacyjnego pokrywa się z płaszczyzną preparatu mikroskopowego. Ogranicza to znacznie możliwości wykonywania obserwacji cech optycznych kryształów, których bryły geometryczne są przecięte płaszczyzną preparatu przypadkowo, zależnie od orientacji i położenia kryształu w skale. Dla szczegółowej identyfikacji optycznej kryształu nieodzowna jest znajomość położenia elementów symetrii optycznej względem elementów symetrii geometrycznej kryształu. Uzyskanie tych informacji umożliwia stolik uniwersalny. Za pomocą stolika uniwersalnego preparat mikroskopowy może być rotowany dowolnie w przestrzeni (rys. 169). Stolik uniwersalny jest urządzeniem dodatkowym, sprzęganym z mikroskopem polaryzacyjnym. W użyciu są stoliki czteroosiowe, rzadziej pięcioosiowe. Jednak warunkiem niezbędnym dla pomyślnego przebiegu badań stolikiem uniwersalnym jest bardzo dobra znajomość krystalooptyki i biegiłości w posługiwaniu się mikroskopem polaryzacyjnym, zarówno ortoskopem, jak i konoskopem.

Omawianej metodzie poświęcono dotychczas wiele uwagi. W Polsce ukazało się jednak tylko jedno monograficzne opracowanie dotyczące metody teodolitowej, uwzględniające także możliwości zastosowania jej w analizie mikrostrukturalnej (petrostrukturalnej).



Rys. 169. Stolik uniwersalny czteroosiowy

I, H, M, N — osie, 1 — podziałka osi N, 2 — podziałka osi H, 3 — aretaż osi I, 4 — podziałka osi I, 5 — aretaż osi M, 6 — aretaż osi H, 7 — podziałka osi M

Jest to publikacja W. HEFLIKA i W. PARACHONIAKA: *Stolik uniwersalny* (Warszawa 1971). Podobnie monograficzny charakter mają prace: F. FEDIUKA: *Fjodorovova mikroskopicka metoda* (Praha 1961) i G.M. SARANCZYN: *Fiodorowskiy metod* (Leningrad 1963). Ze względu na przystępny i wszechstronny opis sposobu posługiwania się stolikiem uniwersalnym, wzbogacony przejrzystymi rysunkami i schematami, skondensowaną i przystępną treść oraz atrakcyjny układ wspomniane monografie są godne polecenia dla szczegółowego zapoznania się z metodą teodolitową.

Literatura zalecana

- ANTHONY J.W., BIDEAUX R.A., BLADH K.W., NICHOLS M.C., 1990: *Handbook of mineralogy*. Vol. 1: *Elements, sulfides, sulfosalts*. Edition Mineral Data Publishing. Tucson, Arizona, USA.
- ANTHONY J.W., BIDEAUX R.A., BLADH K.W., NICHOLS M.C., 1995: *Handbook of mineralogy*. Vol. 2 : *Silica, silicates*. Edition Mineral Data Publishing. Tucson, Arizona, USA.
- APPEL L., KOWALCZYK R., 1966: *Mikroskop, budowa i użytkowanie*. Warszawa.
- AUBERT G., GUILLEMIN C., PIERROT R., 1978: *Précis de minéralogie*. Editions Masson. Paris, BRGM, Orléans.
- BAYER H., 1973: *Handbuch der Mikroskopie*. Berlin.
- BIELANKIN D.S., PIETROW W.P., 1951: *Krystallooptika*. Moskwa.
- BIELAŃSKI A., 2002: *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN. Warszawa.
- BOLEWSKI A., MANECKI A., 1993: *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE. Warszawa.
- BOLEWSKI A., KUBISZ J., MANECKI A., ŻABIŃSKI W., 1990: *Mineralogia ogólna*. Wyd. Geol. Warszawa.
- BOLEWSKI A., ŻABIŃSKI W., 1979: *Metody badań minerałów i skał*. Praca zbiorowa. Wyd. Geol. Warszawa.
- BORKOWSKA M., SMULIKOWSKI K., 1973: *Minerały skałotwórcze*. Wyd. Geol. Warszawa.
- CHOJNACKI J., 1973: *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*. PWN. Warszawa.
- CZETWIERIKOW S.D., 1955: *Metody badań optycznych minerałów i skał*. Warszawa.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., 1992: *An introduction to the rock-forming minerals*. Edition Longman Scientific & Technical. London
- DUBIŃSKA E., BAGAŃSKI B., 1995: *Minerały skałotwórcze w płytkach cienkich*. Uniw. Warszawski. Warszawa.
- FEDIUK F., 1961: *Fjodorovova mikroskopicka metoda*. Praha.
- GRIBBLE C.D., HALL A.J., 1992: *Optical mineralogy, principles and practice*. UCL Press.
- GUNIA P., 199 : *Gemmologia dla geologów*. Uniw. Wrocławski. Wrocław.
- HALLIDAY D., RESNICK R., WALKER J., 1997: *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons. New York
- HEFLIK W. PARACHONIAK W., 1971: *Stolik uniwersalny*. Wyd. Geol. Warszawa.

- HEINRICH E.W., 1965: *Microscopic identification of minerals*. McGraw-Hill. London.
- HEJTMAN B., KONTA J., 1959: *Horninotvorné minerály*. ČSAV. Praha
- KERR P. F., 1972: *Optical mineralogy*. New York.
- KITTEL C., 1999: *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN. Warszawa.
- KLAIN C., HURLBUT C.S., 1993: *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons. New York.
- LANDSBERG G.C., 1976: *Optyka*. Moskwa.
- ŁAPOT W., 1995: *Krystalooptyka*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice.
- ŁAPOT W., 1999: *Gemmologia ogólna*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice.
- ŁAPOT W., 2000: *Gemmologia szczegółowa*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice.
- ŁAPOT W., 2003: *Diament; praktikum gemmologiczne*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice.
- ŁASZKIEWICZ A., 1957: *Wykonywanie preparatów mikroskopowych ze skał i kruszców*. Warszawa.
- ŁAZARENKO E., 1971: *Kurs mineralogii*. Moskwa.
- MAŚLANKIEWICZ K., 1984: *Kamienie szlachetne*. Wyd. Geol. Warszawa.
- MACKENZIE W.S., DONALDSON C.H., GUILFORD C., 1982: *Atlas of igneous rocks and their textures*. Longman Scientific & Technical. New York.
- NASSAU K., 1983: *The physics and chemistry of color; the fifteen causes of color*. Wiley Interscience Publ. New York.
- NEESE W.D., 1998: *Introduction to optical mineralogy*. Brock University. St. Catharines.
- PENKALA T., 1965: *Optyka kryształów*. Wyd. Geol. Warszawa
- PENKALA T., 1977: *Zarys krystalografii*. PWN. Warszawa.
- PHILIPS W.R., GRIFFEN D.A., 1981: *Optical mineralogy*. Freedman. San Francisco.
- PICHLER H., SCHMITT-RIEGRAF C., 1997: *Rock-forming minerals in thin section*. Chapman & Hall. Cambridge.
- PLASZYŃSKA M., 1988: *Kamienie szlachetne — nie niszczące metody badania*. PWN. Warszawa—Kraków.
- RAMDOHR P., STRUNZ H., 1978: *Lehrbuch der Mineralogie*. F. Enke Verlag. Stuttgart.
- ROUBAULT M., 1963: *Determination des minéraux des roches*. Editions Lamarre—Poinat. Paris.
- ROUBAULT M., FABRIÈS J., TOURET J., WEISBROD A., 1972: *Détermination des roches au microscope polarisant* (2^{ème} édition). Editions Lamarre—Poinat. Paris.
- SARANCZINA G.M., 1963: *Fiodorowskij metod*. Leningrad.
- SCHUBNEL H.-J., 1996: *Larousse des minéraux*. Librairie Larousse. Paris.
- SOBCZAK T., SOBCZAK N., 2001: *Rzeczoznawstwo kamieni szlachetnych i ozdobnych*. Warszawa.
- SOFIANIDES A.S., HARLOW G.E., 2000: *Gem, crystals & minerals from the American Museum of Natural History*. Simon & Schuster. New York.
- SZCZENIOWSKI S., 1983: *Fizyka doświadczalna. Optyka*. PWN. Warszawa.
- TILLEY R., 2000: *Colour and the optical properties of materials*. John Wiley & Sons. England.
- WAHLSTROM E.E., 1969: *Optical crystallography*. New York.
- WINCHELL A.N., 1957: *Elements of optical mineralogy*. John Wiley & Sons. New York.

- WOŁYŃSKI I.S., 1958: *Mikroskopowe oznaczenia minerałów kruszczowych*. Warszawa.
- WOOD E.A., 1967: *Kryształy i światło*. Poznań
- YARDLEY B.W.D., MACKENZIE W.S., GUILFORD C., 1990: *Atlas of metamorphic rocks and their textures*. Longman Scientific & Technical. New York.

Źródła tabel i ilustracji

Część zamieszczonych w podręczniku tabel i rysunków jest wzorowana na następujących publikacjach:

- T. PENKALA: *Optyka kryształów*. Wyd. Geol. Warszawa 1965. Rys.: 2, 28, 29, 31, 44, 47, 109, 113, 123, 139; tab. 15.
- T. PENKALA: *Zarys krytalografii*. PWN. Warszawa 1977. Rys.: 4, 21, 30, 37, 46, 48, 49, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 137, 163, 165, 166.
- A. BOLEWSKI i in.: *Mineralogia ogólna*. Wyd. PAE. Kraków 1993. Rys.: 5, 6, 7, 20, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 124, 126, 129, 130, 131, 132.
- A. BOLEWSKI i in.: *Metody badań minerałów i skał*. Praca zbiorowa. Wyd. Geol. Warszawa 1979. Rys.: 125, 168, 169.
- M. BORKOWSKA, K. SMULIKOWSKI: *Minerały skałotwórcze*, Wyd. Geol. Warszawa 1973. Rys.: 110, 135.
- E. FRITSCH, G. ROSSMAN: *L'origine de la couleur dans les gemmes*. Aquegem Bulletin. Ottawa 1990—1991. Rys.: 90, 92, 95, 98; tab. 6, 7, 8, 9, 12.
- E. GUBELIN, J. KOIVULA: *Photoatlas of inclusions*. ABC Edition. Zurich 1986. Rys.: 14, 15, 16, 17, 18.
- W. ŁAPOT: *Krystalooptyka*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice 1995. Rys.: 42, 43, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 111, 128, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 167; tab. 16.
- W. ŁAPOT: *Gemmologia ogólna*. Wyd. Uniw. Śląskiego. Katowice 1999. Rys.: 10, 11, 13, 22, 25, 63, 79, 87, 88, 89, 94, 97, 100, 103, 104, 106, 112, 133, 134.
- K. MAŚLANKIEWICZ: *Kamienie szlachetne*. Wyd. Geol. Warszawa 1982, 396 s.
- F. PAYETTE: *La gemmologie*. Fischer Presses. Ottawa 1994. Rys.: 9, 10, 12, 64, 65, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 107, 108.
- Wielka encyklopedia powszechna*. Praca zbiorowa. PWN. Warszawa 1968. Rys.: 1, 3, 19.
- P. RAMDOHR, H. STRUNZ: *Lehrbuch der Mineralogie*. F. Enke Verlag. Stuttgart 1978. Rys.: 26, 27, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 40, 45, 136, 147, 148, 149, 150.
- READ P.G., 1991: *Gemology*. Butterworths. London.
- T. SOBČZAK, N. SOBČZAK: *Rzeczoznawstwo kamieni szlachetnych i ozdobnych*. Warszawa 2001. Rys.: 86, 93, 96, 99, 101; tab. 10.
- S. SZCZENIOWSKI: *Fizyka doświadczalna. Optyka*. PWN. Warszawa 1983. Rys.: 81, 82, 83, 84, 85.
- A. ZAUSZNICA: *Nauka o barwie*. PWN. Warszawa 1959, 620 s.

Słowniczek

Aberracja chromatyczna — jedna z wad układów optycznych polegająca na ogniskowaniu światła o różnej długości fali (barwie) w różnej odległości. W układach refrakcyjnych (minimum dwusoczewkowych) możliwe jest minimalizowanie aberracji chromatycznej przez dobór materiałów i krzywizn soczewek, tak by ogniskowe dla światła czerwonego i światła fioletowego były jednakowe.

Aberracja geometryczna — jedna z wad układów optycznych polegająca na nieostrości lub zniekształceniu obrazu. Do najważniejszych aberracji geometrycznych należą: aberracja sferyczna, astygmatyzm, koma, dystorsja i krzywizna pola. W układach refrakcyjnych (minimum dwusoczewkowych) możliwe jest minimalizowanie aberracji geometrycznej przez dobór kształtu i materiału soczewek, tak by ogniskowa światła wnikającego do układu optycznego była jednakowa.

Absorpcja promieniowania — pochłanianie energii fal w układach materialnych.

Analiza spektralna (widmowa) — zespół instrumentalnych metod analizy chemicznej związanych z występowaniem charakterystycznych linii lub pasm w widmie emisyjnym lub absorpcyjnym promieniowania elektromagnetycznego wysyłanego lub pochłanianego przez daną substancję. Stwierdzenie występowania charakterystycznych linii (pasm) jest podstawą wykrywania (identyfikacji) pierwiastków lub związków chemicznych w badanej próbce (analiza jakościowa), a pomiar natężenia promieniowania o określonej długości fali pozwala oznaczyć skład ilościowy próbki (analiza ilościowa). Metody wykorzystujące widma emisyjne substancji noszą nazwę emisyjnych, a te, w których bada się widma absorpcyjne — absorpcyjnych.

Anizotropia kryształów — zależność właściwości fizycznych (rozszerzalność termiczna, przewodnictwo termiczne, współczynnik refrakcji światła) i chemicznych (szybkość wzrostu i rozpuszczania) kryształu od kierunku przestrzennego. Anizotropia kryształów jest konsekwencją uporządkowanej struktury krystalicznej. Przeciwnieństwo → izotropii.

Barwa — wrażenie zmysłowe, reakcja zmysłu wzroku na padającą w kierunku receptorów siatkówki falę elektromagnetyczną o długości 400–700 nm (światło widzialne). Fale różniące się długością wywołują wrażenie określonych barw prostych (barwy proste otrzymuje się podczas rozszczepienia światła białego przez → pryzmat). Zmieszanie barw prostych

daje barwy złożone nie mające określonej, jednej długości fali. Prawie dla każdej barwy można znaleźć barwę dopełniającą, czyli taką, dzięki której w wyniku zmieszania otrzymuje się barwę białą.

Biradialna — oś optyczna kształtu pierwszego rodzaju, dla której prędkości rozchodzenia się promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania światła są sobie równe.

Binormalna — oś optyczna kształtu drugiego rodzaju, dla której równe są tylko jedno składowe prędkości rozchodzenia się promieni powstałych w wyniku podwójnego załamania światła.

Centra barwne — rodzaj → defektów sieci krystalicznej kryształów jonowych powodujący charakterystyczne zabarwienie kryształów.

Centrum symetrii → środek symetrii.

Częstotliwość drgań fali — liczba drgań przypadających na jedną sekundę; jest ona odwrotnie proporcjonalna do → okresu drgań.

Daltonizm — ślepotą barw, wrodzone i dziedziczne nierozpoznawanie niektórych barw, najczęściej czerwonej i zielonej; daltonizm nieuleczalny występuje u ok. 5% mężczyzn i 0,5% kobiet; uniemożliwia wykonywanie zawodów związanych głównie z prowadzeniem pojazdów; termin „daltonizm” pochodzi od nazwiska angielskiego fizyka J. Daltona, który rozpoznał to schorzenie u siebie i pierwszy je opisał (1794); nabyte zaburzenie w rozpoznawaniu barw może nastąpić wskutek uszkodzenia siatkówki lub nerwowych dróg wzrokowych.

Defekty sieci krystalicznej — zakłócenia doskonałości sieci krystalicznej. Defekty dzieli się na zerowymiarowe (punktowe), jednowymiarowe lub dwuwymiarowe.

Punktowe defekty sieci krystalicznej można podzielić na energetyczne (zaburzenia stanu energetycznego lub rozkładu → fononów), elektronowe (nadmiar elektronów lub dziur oraz → ekscytyony) i atomowe (nieobsadzone węzły sieci lub nieprawidłowe obsadzenia, atomy domieszek, nadmiar lub niedomiar jednego rodzaju atomów). Do jednowymiarowych defektów sieci krystalicznej można zaliczyć dyslokacje krawędziowe lub śrubowe, a do dwuwymiarowych — granicę pomiędzy ziarnami kryształu w polikryształach. Defekty sieci krystalicznej odpowiadają za różne właściwości kryształów, m.in. takie, jak półprzewodnictwo, barwa, luminescencja.

Dielektryk — substancja materialna w zasadzie nie posiadająca swobodnych nośników prądu elektrycznego. W dielektryku o właściwościach elektrycznych ciała decydują ładunki związane.

Długość fali — odległość między dwoma jej najbliższymi punktami, w których drganie jest w tej samej fazie; wielkość tę mierzy się w kierunku rozchodzenia się fali.

Droga optyczna — iloczyn prędkości światła w próżni oraz czasu propagacji fali świetlnej w danym przezroczystym ośrodku. Jeżeli drogę optyczną oznaczmy przez x , to $x = ct = cl/v = nl$ (gdzie c — prędkość światła w próżni, t — czas propagacji światła na drodze l w danym ośrodku, v — prędkość światła w tym ośrodku, n — współczynnik refrakcji ($n = c/v$)). Droga optyczna jest pojęciem wykorzystywanym przy analizowaniu (i kreśleniu) biegu załamujących się promieni świetlnych, szczególnie w przypadku przechodzenia przez płytki płaskorównoległe.

Dwójłomność — właściwość ośrodków optycznie anizotropowych powodująca rozdzielenie promienia świetlnego przechodzącego przez ten ośro-

dek (inaczej *podwójne załamanie światła*), przy czym obydwie załamane promienie są spolaryzowane liniowo w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych; zjawisko dwójłomności jest spowodowane zależnością prędkości światła od kierunku rozchodzenia się światła oraz kierunku polaryzacji światła.

Dyfrakcja fal — zespół zjawisk związanych z odstępstwami od praw optyki geometrycznej występującymi podczas rozchodzenia się fal na brzegach nieprzezroczystych przesłon, a także niejednorodnościach ośrodka, i to tym wyraźniej, im bardziej rozmiary przeszkód (otworów) są zbliżone do długości fali. Dyfrakcja zachodzi dla wszystkich rodzajów fal: elektromagnetycznych (np. światła, promieniowania rentgenowskiego), sprężystych (np. dźwięku), fal de Broglie'a (fal materii). Dyfrakcja światła przejawia się brakiem wyraźnie zaznaczonej granicy cienia, a ponadto powstaniem układu prążków (ciemnych i jasnych lub barwnych) o zmiennym natężeniu. Analogiczne zjawisko obserwuje się dla innych rodzajów fal, np. fal na wodzie, fal de Broglie'a.

Dyspersja światła — rozszczepienie światła, rozkład na barwy składowe; zależność prędkości światła w danym ośrodku przezroczystym od jego częstości przez współczynnik refrakcji ośrodka; zjawisko to wynika z różnicy wartości współczynnika refrakcji dla skrajnych barw widma widzialnego: czerwonej i fioletowej.

Ekscyton — jest nim jedna z kwazicząstek obserwowanych w ciałach stałych, a także wzbudzenie obojętne elektrycznie, układ dziura przewodząca — elektron przemieszczający się w kryształach.

Elastooptyka — metoda analizy stanu naprężeń w elementach lub obiektach o nieregularnych kształtach. Wyzyskuje się zjawisko dwójłomności wymuszonej odkształceniami (naprężeniami) występujące w ciałach przezroczystych (tzw. elastooptycznych, np. w szkle, polimetakrylanie metylu, żywicach epoksydowych). Podczas jednokierunkowego rozciągania lub jednostronnego ściskania ciało izotropowe nabiera optycznych cech kryształu jednoosiowego (kryształy dwójłomne) o osi optycznej skierowanej równolegle do kierunku rozciągania lub ściskania. Podczas deformacji bardziej skomplikowanych, np. przy rozciąganiu dwustronnym, ciało staje się optycznie dwuosiowe. Zjawisko dwójłomności wymuszonej zanika po zdjęciu obciążenia.

Elektron — cząstka o ładunku ujemnym obdarzona masą ($m_{\text{rel}} = 1/1823$).

Elektrony walencyjne — elektrony uczestniczące w tworzeniu wiązań chemicznych.

Elementy symetrii — nieruchome punkty, proste i płaszczyzny, względem których można przeprowadzić → przekształcenia symetryczne kryształu. Elementy symetrii dzielą się na *makroskopowe* (środek symetrii, osie symetrii, osie inwersyjne, płaszczyzny symetrii) oraz *strukturalne*, wynikające z istnienia osi translacji i makroskopowych elementów symetrii (osie śrubowe, płaszczyzny poślizgu).

Elipsoida — zamknięta powierzchnia drugiego stopnia dana równaniem: $(x/a)^2 + (y/b)^2 + (z/c)^2 = 1$. Jeżeli $a = b = c$, to elipsoida staje się kulą. Jeżeli $a = b$, to elipsoida nazywa się obrotową. Objętość elipsoidy dana jest wzorem: $v = (4/3)abc\pi$.

Energia jonizacji — najmniejsza wartość energii potrzebna do oderwania elektronu od obojętnego atomu.

Figura koordynacyjna — odpowiadający danej → liczbie koordynacyjnej charakterystyczny układ atomów lub jonów na płaszczyźnie lub w przestrzeni; liczba wierzchołków (naroży) figury koordynacyjnej jest równa liczbie koordynacyjnej atomu lub jonu leżącego wewnątrz figury.

Fonon — jedna z kwazicząstek obserwowanych w kryształach, kwant energii drgań sprężystych sieci krystalicznej.

Interferencja fal świetlnych → interferencja światła.

Interferencja światła — w przypadku spójnych wiązek światła, czyli pochodzących z jednego źródła punktowego i rozdzielonych przez odbicie, załamanie lub ugięcie, albo wiązek światła pochodzących z lasera, jeżeli fale te nie są spolaryzowane w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych, interferencja światła powoduje wystąpienie charakterystycznych prążków interferencyjnych na przemian jasnych i ciemnych (w przypadku interferencji światła monochromatycznego) bądź barwnych (w przypadku interferencji światła białego). Położenie jasnego lub ciemnego prążka, a także barwa prążka kolorowego zależą od różnicy dróg optycznych przebytych przez wiązki do miejsca interferencji (jeśli jest ona nieparzystą wielokrotnością połowy długości fali, następuje wygaszenie, jeśli parzystą — maksymalne rozjaśnienie).

Iryzacja — tęczowe barwy powstające czasem na powierzchni przezroczystych ciał w wyniku interferencji światła białego odbitego od zewnętrznych i wewnętrznych powierzchni błonek o zmiennej grubości.

Izolator — pierwiastek, w którym odstęp energetyczny między pasmami jest duży (np. jod) → dielektryk.

Izotropia kryształu — niezależność danej wielkości fizycznej kryształu od kierunku.

Kaboszon — kamień szlachetny lub półszlachetny o regularnie zaokrąglonym kształcie (szlifie).

Kąt odbicia — utworzony między promieniem światła po odbiciu od powierzchni i normalną wystawioną do tej powierzchni.

Kąt padania — utworzony między promieniem światła padającym na powierzchnię i normalną wystawioną pod kątem prostym do tej powierzchni.

Kompensator optyczny — przyrząd optyczny służący do wyrównywania → dróg optycznych promieni biegnących w różny sposób. Typowe kompensatory mają postać obracanych, przezroczystych płytek płasko-równoległych lub wsuwanych w wiązki promieni przezroczystych klinów itp.

Konoskop — przyrząd do badania optycznych właściwości kryształów dwójłomnych na podstawie charakterystycznych obrazów interferencyjnych powstałych po przejściu zbieżnej wiązki światła spolaryzowanego liniowo. Za pomocą konoskopu można rozróżniać kryształy optycznie jednoosiowe od dwuosiowych, określać położenie osi optycznych w kryształach oraz wykonywać pomiary kąta między osiami optycznymi (konometr) kryształów optycznie dwuosiowych.

Kryształ dwójłomny — kryształ, w którym występuje podwójne załamanie światła. Należą tu kryształy z wszystkich układów krystalograficznych, za wyjątkiem układu regularnego.

Kryształ optycznie neutralny — kryształ anizotropowy optycznie dwuosiowy, którego kąt osi optycznych wynosi 90° .

Liczba koordynacyjna — dla atomu lub jonu w strukturze kryształu liczba najbliższych, sąsiadujących z nim atomów lub jonów.

- Ligand** — *addend, podstawnik, grupa skoordynowana*; w chemii związków kompleksowych jon lub cząsteczka połączona bezpośrednio z atomem (jonem) centralnym. Zarówno pojęcie ligandu, jak i atomu centralnego jest umowne i bywa czasem niejednoznaczne. Ligand zajmujący tylko jedną pozycję wokół atomu centralnego nazywa się ligandem jednodonorowym (jednofunkcyjnym, jednomiejscowym), a ligand zajmujący więcej pozycji — ligandem wielodonorowym (wielofunkcyjnym, wielokleszczowym, chelatowym).
- Luminescencja** — zjawisko emisji promieniowania elektromagnetycznego przez atomy i cząsteczki podczas ich przejścia ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego lub do stanu wzbudzonego o niższej energii, stanowiącego nadwyżkę nad promieniowaniem ciepłym ciała; także promieniowanie emitowane w procesie luminescencji.
- Luminofor** — kryształ wykazujący zjawisko → luminescencji.
- Ładunek elektryczny** — materialne źródło → pola elektromagnetycznego. Istnieją dwa rodzaje ładunku elektrycznego, określane umownie jako ujemne i dodatnie (umowny był też wybór tego, jaki ładunek określony został jako dodatni, a jaki określono jako ujemny). Wszystkie ładunki elektryczne (z wyjątkiem ładunków kwarków) są całkowitą wielokrotnością ładunku elementarnego.
- Łupliwość** — cecha ciał stałych, właściwość polegająca na pękaniu ciała wzdłuż pewnych powierzchni, zwanych płaszczyznami łupliwości. Powierzchnie te pokrywają się zwykle z określonymi płaszczyznami w sieci krystalicznej. W strukturze kryształu głównym płaszczyznom łupliwości kryształów odpowiadają często warstwy jonów lub atomów słabiej ze sobą powiązane.
- Mallarda wzór** — służy do obliczania wielkości kąta osi optycznych kryształów na podstawie znajomości współczynników refrakcji dla głównych kierunków optycznych kryształu.
- Materia** — ograniczona przestrzeń makroskopowa wypełniona cząstkami masy. Materia składa się z substancji (zbiór cząstek takich jak: atomy, kationy i aniony, cząsteczki, elementy budowy). Występuje w stałym, ciekłym albo gazowym stanie skupienia.
- Metal** — pierwiastek, w którym pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne nakładają się na siebie (np. miedź, srebro, glin).
- Michela-Lévy'ego diagram** — zależność między dwójłomnością, grubością przekroju dwójłomnego i różnicą dróg, której wyrazem obserwacyjnym są barwy interferencyjne.
- Minerał allochromatyczny** — tj. o barwie zapożyczonej, zabarwiony domieszką obcej, barwnej substancji mineralnej, zwykle koloidalnie rozproszonej. Szczególnym przypadkiem barw zapożyczonych są tzw. barwy naleciałe, pojawiające się na powierzchni niektórych kruszców wskutek ich wietrzenia.
- Minerał idiochromatyczny** — tj. o barwie własnej, wykazuje barwę w stanie fizycznie (optycznie) jednorodnym. Zawdzięcza ją strukturze elektronowej swoich atomów. Powstaje w wyniku selektywnej absorpcji światła w związku z przejściami elektronów między różnymi stanami energetycznymi.
- Minerał pseudochromatyczny** — wykazuje barwną migotliwość, będącą rezultatem efektu optycznego wywołanego np. budową minerału.
- Nadfiolet** → promieniowanie nadfioletowe.

Normalna — prosta przechodząca przez punkt $p(x_0, y_0)$ należący do krzywej k , prostopadła do stycznej do tej krzywej w punkcie p .

Obraz optyczny — obraz przedmiotu powstały w układzie optycznym. Wyróżnia się obrazy pozorne i obrazy rzeczywiste.

Odbicie światła — zjawisko zmiany kierunku rozprzestrzeniania się promieni świetlnych zachodzące na granicy dwóch ośrodków, gdy co najmniej jeden z nich jest przezroczysty.

Przy odbiciu zachodzącym na powierzchni, której nierówności są małe w odniesieniu do długości padającej fali świetlnej, spełnione jest tzw. prawo odbicia (\rightarrow Snelliusa, 1618): promień odbity pozostaje w tym samym ośrodku, w jakim znajdował się promień padający. Oba promienie (padający i odbity) należą do jednej płaszczyzny prostopadłej do powierzchni odbijającej, kąty zawarte w tej płaszczyźnie pomiędzy normalną do powierzchni a kierunkami obu promieni są sobie równe. Gdy oba ośrodki są przezroczyste, odbiciu towarzyszy zazwyczaj załamanie światła (z wyjątkiem przypadków całkowitego odbicia światła). Promień odbity od powierzchni dielektrycznej jest częściowo lub całkowicie spolaryzowany (kąta Brewstera). W czasie odbicia może ulec zmianie (na przeciwną) faza oraz może się zmniejszyć amplituda fali. Specyficznymi przypadkami odbicia, dla których nie jest spełnione prawo odbicia, są odbicia światła od powierzchni charakteryzującej się nierównościami o rozmiarach porównywalnych z długością padającej fali. Gdy nierówności te są uporządkowane, odbicie przypomina rozproszenie światła na siatce dyfrakcyjnej, natomiast przy losowym zorientowaniu nierówności obserwuje się tzw. odbicie dyfuzyjne (tj. doskonałe rozproszenie światła).

Odbicie i załamanie fal — tworzenie się nowych fal, zwanych odpowiednio falą odbitą i falą załamaną, przy padaniu fali na powierzchnię oddzielającą dwa ośrodki lub powstawanie nowych fal w jednym ośrodku na niejednorodnościach ośrodka o rozmiarach większych od długości fali. Fala odbita rozchodzi się w tym samym ośrodku co fala padająca, fala załamana — w drugim ośrodku, o innych właściwościach; załamanie fal jest spowodowane zmianą prędkości ich rozchodzenia się.

Okres drgań — czas potrzebny do przebiegu światła na \rightarrow długości jednej fali.

Optyka — dział fizyki zajmujący się światłem (od podczerwieni po ultrafiolet) i jego oddziaływaniem z materią.

Orbital — obszar przestrzeni wokółjądrowej, w którym prawdopodobieństwo znalezienia elektronu o określonym zasobie energii wynosi 90%. Każdy orbital ma najwyżej 2 elektrony. Istnieją cztery typy orbitali: 1) *s*-orbital — kulisty może mieć po 2 elektrony, 2) *p*-orbital — kontury są powłokami o symetrii osiowej względem odpowiednich osi układu współrzędnych (p_x, p_y, p_z), a zatem na orbitalach typu *p* maksymalnie może się znajdować 6 elektronów, 3) *d*-orbital o skomplikowanej budowie — jest 5 orbitali typu *d*, czyli że na orbitalach typu *d* może się znajdować 10 elektronów, 4) *f*-orbital ma jeszcze bardziej skomplikowaną budowę; jest 7 orbitali typu *f*, na orbitalach typu *f* zatem może się znajdować maksymalnie 14 elektronów.

Ortoskop \rightarrow polaryskop, przyrząd do badania monokryształów na podstawie obrazów powstających po przejściu przez nie równoległej wiązki światła spolaryzowanego liniowo. Składa się z dwu nikoli lub polaroidów (polary-

zatora i analizatora) ustawionych jeden nad drugim. Za pomocą ortoskopu można odróżniać monokryształy optycznie anizotropowe od optycznie izotropowych, można też oznaczać dwójłomność, pleochroizm itp.

Oś obrotu → oś symetrii.

Oś optyczna kryształu — kierunek, w którym promienie powstałe w wyniku → podwójnego załamania światła rozchodzą się z tą samą prędkością.

Oś optyczna układu optycznego — linia łącząca środki symetrii elementów → układu optycznego.

Oś symetrii — (symbole: n lub L^n) — prosta, wokół której, w jednakowej od niej odległości, powtarzają się jednakowe części kryształu; ze względu na sieciową budowę kryształu części te mogą się powtarzać jedynie co kąt $\alpha = 360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$; liczbę $n = 360^\circ/\alpha$ nazywa się krotnością osi; w kryształach możliwe są więc osie: 1-, 2-, 3-, 4- i 6-krotne, o symbolach odpowiednio 1, 2, 3, 4, 6 lub L^1, L^2, L^3, L^4, L^6 . Operacja symetrii — obrót wokół osi.

Pasmo dozwolone → teoria pasmowa.

Pasma energetyczne → teoria pasmowa.

Pasmo przewodnictwa → teoria pasmowa.

Pasmo walencyjne → teoria pasmowa.

Pasmo wzbronione → teoria pasmowa.

Pierwiastki przejściowe — pierwiastki występujące w 10 podgrupach znajdujących się między grupami głównymi *ii* i *iii*.

Płaszczyzna symetrii (symbole: m lub p) — płaszczyzna dzieląca kryształ na dwie części, pozostające względem siebie w takim stosunku, jak przedmiot do swego obrazu w płaskim zwierciadle. Operacja symetrii — odbicie w płaszczyźnie.

Płaszczyzna zwierciadlana → płaszczyzna symetrii.

Płytką pomocniczą → kompensator.

Podczerwień → promieniowanie podczerwone.

Podwójne załamanie światła → dwójłomność.

Polaryskop → ortoskop.

Polaryzacja światła — całkowite lub częściowe uporządkowanie drgań fali świetlnej. Może zachodzić przy odbiciu na granicy dwu ośrodków, przy rozchodzeniu się światła w ośrodkach anizotropowych, przy rozpraszaniu światła (światło obserwowane pod kątem prostym do kierunku padania wiązki jest całkowicie spolaryzowane).

Pole elektromagnetyczne — stan przestrzeni, w której na każdy → ładunek elektryczny lub dipol magnetyczny działa określona siła. W każdym punkcie pola elektromagnetycznego możliwe jest określenie wektorów natężenia pola elektrycznego i magnetycznego oraz indukcji pola elektrycznego i magnetycznego.

Półprzewodniki — pierwiastki, w których odstęp energetyczny między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa jest niewielki (np. krzem, german, selen).

Prędkość światła (c) — fundamentalna stała fizyki. Jest to prędkość rozchodzenia się fal elektromagnetycznych w próżni: $c = 299\,860 \pm 80$ km/s.

Promieniowanie IR → promieniowanie podczerwone.

Promieniowanie nadfioletowe — promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 10—400 nm, nie wywołujące wrażen wzrokowych. Ob-

szar promieniowania nadfioletowego dzieli się umownie na cztery części: zakres o długości fali 315—400 nm, zakres 280—315 nm, zakres 200—280 nm i nadfiolet próżniowy 10—200 nm, lub też dzieli się na nadfiolet bliski (200—400 nm) i nadfiolet daleki, próżniowy (10—200 nm), który swoją nazwę zawdzięcza temu, że można go badać tylko w próżni, gdyż fale o odpowiadających mu długościach są bardzo silnie pochłaniane przez powietrze. Nadfiolet bliski bywa dzielony na nadfiolet długofalowy (300—400 nm) i krótkofalowy (200—300 nm). Najbardziej rozpowszechnionymi sztucznymi źródłami promieniowania nadfioletowego są lampy wyładowcze (głównie rtęciowe).

Promieniowanie podczerwone — promieniowanie elektromagnetyczne o fali długości 0,76 — ok. 2000 μm , nie wywołujące wrażeń wzrokowych. Obszar podczerwieni dzieli się umownie na podczerwień bliską (0,76—2,5 μm), średnią (2,5—50 μm) i daleką (50—2000 μm). Promieniowanie podczerwone jest emitowane przez wszystkie ciała (także człowieka), przy czym im niższa temperatura ciała, tym dłuższa fala odpowiadająca maksimum w widmie promieniowania (dla ciał o temp. 20°C maksimum przypada na fale długości ok. 19 μm).

Promieniowanie UV → promieniowanie nadfioletowe.

Przekrój główny — płaszczyzna w kryształach zawierająca oś lub osie optyczne.

Przekształcenia symetryczne — zmiany położenia kryształu, w których nowe jego położenia są nieodróżnialne od położenia wyjściowego.

Przewodnik — materiał o małej oporności elektrycznej właściwej. Termin w ścisłym znaczeniu odnosi się tylko do ciał stałych (→ metale). Najlepszymi przewodnikami są srebro, złoto i miedź.

Pryzmat — element układu optycznego w postaci bryły o płaskich, na ogół nachylonych do siebie ścianach. Podstawowy typ pryzmatu to szklana bryła o prostokątnej podstawie i trójkątnym przekroju (pryzmat trójkątny). Promień światła wnikając do pryzmatu, ulega załamaniu na obu skośnych powierzchniach pryzmatu.

Refrakcja fali → załamanie fali.

Refraktometr — przyrząd do badania współczynnika refrakcji światła różnych ośrodków.

Różnica dróg — odległość między analogicznymi punktami na czołach dwóch lub więcej fal, wykazujących taką samą fazę drgań; wyraża się ją w → długości fali.

SNELLIUS, SNELL VAN ROYEN WILLEBRORD — (1580—1626) — niderlandzki matematyk, astronom, fizyk i geodeta. Profesor uniwersytetu w Lejdzie (od 1613 roku). Opracował zasadę pomiarów triangulacyjnych i na ich podstawie wyznaczył długość południka (1615—1617). Sformułował prawa → optyki geometrycznej (prawo załamania światła i prawo odbicia światła).

Spektroskop — przyrząd optyczny do uzyskiwania i obserwacji widma.

Symetria kryształu — prawidłowe powtarzanie się w przestrzeni jednokowych pod względem geometrycznym i fizycznym części kryształu (np. atomów, prostych i płaszczyzn sieciowych, komórek elementarnych, ścian, krawędzi, naroży). Mówiąc inaczej, symetria jest właściwością kryształu polegającą na tym, że po zmianie położenia kryształu jego nowe położenia są nieodróżnialne od położenia wyjściowego.

Środek symetrii — (symbol międzynarodowy 1, symbol Kreutza—Zaremby — C) — punkt wewnątrz kryształu mający tę właściwość, że na

dowolnej prostej przeprowadzonej przez ten punkt, w jednakowej od niego odległości, znajdują się jednakowe części kryształu. Związana z nim operacja symetrii to odbicie w środku symetrii (inwersja).

Światło — promieniowanie optyczne, promieniowanie elektromagnetyczne o fali długości 380—760 nm, wykrywane przez oko ludzkie. Przez światło rozumie się zwykle oprócz promieniowania widzialnego również promieniowanie podczerwone i promieniowanie nadfioletowe, które mają zbliżone właściwości i są badane metodami optycznymi.

Teoria pasmowa — kwantowa teoria budowy ciał stałych (kryształów). Rozpatruje się w niej oddziaływanie periodycznie zmiennego potencjału pola elektromagnetycznego → sieci krystalicznej na pole → elektronów walencyjnych w kryształach. Rozwiązania odpowiednich równań teorii pasmowej prowadzą do wniosku, że dopuszczalne poziomy energetyczne elektronów zlewają się w tzw. pasma energetyczne (stąd nazwa teorii). Pasma te noszą nazwę pasm dozwolonych (mogą być wypełnione elektronami lub puste), rozdzielonych przerwami energetycznymi o nazwie pasm wzbronionych. Przebywanie elektronów w idealnym kryształach jest niemożliwe. W rzeczywistych kryształach na skutek defektów sieci krystalicznej, a w szczególności domieszek obcych atomów istnieją elektrony w pasmie wzbronionym. Określa się wówczas to pasmo pasmem domieszkowym. Szczególnymi pasmami dozwolonymi są: pasmo walencyjne (najwyżej położone, z całkowicie wypełnionych pasm dozwolonych) i pasmo przewodnictwa (nie wypełnione, tj. puste, lub tylko częściowo wypełnione pasmo dozwolone, znajdujące się ponad pasmem walencyjnym). Szerokość pasma wzbronionego rozdzielającego te dwa pasma odpowiada za właściwości elektryczne materiału. Teoria pasmowa wyjaśnia w szczególności wiele właściwości → półprzewodników.

Układ krystalograficzny — 1) układ odniesienia utworzony z osi krystalograficznych X , Y , Z , określony przez stałe sieciowe: a , b , c oraz α , β , γ (*sieć przestrzenna*); 2) zespół klas krystalograficznych, których elementy symetrii powodują jednakowe ograniczenia stałych sieciowych; wszystkie klasy danego zespołu można opisać, używając takiego samego układu osi odniesienia. Poszczególne układy charakteryzuje się przez podanie elementów symetrii koniecznych i wystarczających do narzucenia ograniczeń stałym sieciowym. Istnieje sześć układów krystalograficznych. Krystalograficzne postacie proste z jedną trójkrotną osią symetrii są niekiedy grupowane w tzw. układ trygonalny, będący w istocie częścią układu heksagonalnego.

Układ optyczny — zbiór elementów optycznych (np. soczewek, zwierciadeł, pryzmatów, polaryzatorów) służących do tworzenia → obrazów optycznych przedmiotów, np. na ekranie, na kliszy fotograficznej, w oku itp.

Ultrafiolet → promieniowanie nadfioletowe.

Wiązanie chemiczne — oddziaływanie elektrostatyczne łączące atomy w cząsteczkach związków chemicznych. Rozróżnia się trzy rodzaje wiązań chemicznych: 1) kowalencyjne (atomowe, homeopolarne), powstające na skutek mieszania się orbitali atomowych jednakowych atomów lub, w cząsteczkach heterojądrowych, atomów niewiele różniących się elektroujemnością — w tym przypadku wiążąca para elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu bardziej elektroujemnego (tzw. wiąza-

nie kowalencyjne spolaryzowane). Wiązania kowalencyjne posiadają np. H_2 , CO_2 , SiC , 2) jonowe (heteropolarne, elektrowalencyjne, biegunowe, polarne), istniejące pomiędzy atomami tak znacznie różniącymi się elektroujemnością, że można założyć, iż cząsteczka jest utrzymywana w całości dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy ładunkami o przeciwnym znaku. Model wiązania jonowego stosuje się głównie do ciał stałych (kryształów). Między innymi pozwala wyliczyć ciepła tworzenia. Ten typ wiązań chemicznych występuje np. w halogenkach litowców, 3) metaliczne, będące oddziaływaniem pomiędzy zbiorowiskiem rdzeni atomowych w sieci przestrzennej kryształu oraz swobodnymi elektronami, które są wspólne dla całego kryształu. Wiązania metaliczne opisuje się za pomocą pasmowej teorii ciała stałego. Występują w metalach, ich stopach, związkach międzymetalicznych. Wiązanie kowalencyjne jest zorientowane w przestrzeni, wiązania jonowe i metaliczne są bezkierunkowe.

Widmo optyczne — obraz uzyskany w wyniku rozszczepienia promieniowania optycznego na składowe o różnych długościach fali, także skład widmowy tego promieniowania. Do otrzymywania i badania widma optycznego służą przyrządy spektralne.

Współczynnik refrakcji (n , współczynnik załamania światła) — wielkość charakteryzująca zjawisko załamania fali. Odnosi się zazwyczaj do fali elektromagnetycznej.

Współczynnik załamania fali → współczynnik refrakcji.

Załamanie fali — zjawisko zmiany kierunku rozchodzenia się fali na granicy dwóch ośrodków, w których dana fala rozchodzi się z odmiennymi prędkościami. Załamaniu fali towarzyszy odbicie fali.

Redaktor
Grażyna Wojdała

Redaktor techniczny
Barbara Arenhövel

Korektor
Mirosława Żłobińska

Copyright © 2004
by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 1644-0552
ISBN 83-226-1354-7

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
[e-mail:wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

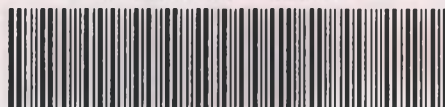
Wydanie I. Nakład: 250 + 50 egz. Ark. druk 17,75 + 1 wkł.
Ark. wyd. 19,5. Przekazano do drukarni w kwietniu
2004 r. Podpisano do druku w październiku 2004 r.
Papier offset, kl. III, 80 g.

Cena 30 zł

„Quick-druk” s.c.
ul. Łąkowa 11, 90-562 Łódź

Cena 30 zł

nr inw.: BG - 329546



BG 329546

ISSN 1644-0552
ISBN 83-226-1354-7